UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. SA45
Accession no. 35,482

LIBRARY
UNIVERSITY

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIST OF PLATES

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. E. Baur-München, Dr. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. Bodländer-Braunschweig, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Donath-Brünn, Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van t'Hoff-Berlin, Prof. Freih. v. Jüptner-Wien, Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudorf-London, Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. Vongerichten-Jena, Dr. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

IX. BAND.

MIT 13 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1904.

2.38
92-7

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudorf, B. Sc., London. Mit 1 Abbildung . . 1

Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern. Mit 1 Abbildung 81

Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg 193

Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Dr. Hugo Kauffmann in Stuttgart 277

Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. Bertelsmann, Chemiker der Städtischen Gaswerke Berlins 329

Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. v. Jüptner, Wien. Mit 11 Abbildungen 415

35, 482

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/sammlungchemisch0000vari

Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie.

Von

Dr. George Rudorf, B. Sc., London.

Mit 1 Abbildung.

Vorwort.

Es wird nicht beabsichtigt, in dieser Abhandlung das ganze Gebiet der Spektralanalyse der Lösungen zu durchstreifen, wir werden vielmehr unsere Aufgabe im wesentlichen nur darauf richten, die Lichtabsorption insoweit zu betrachten, als sie mit der Dissociationstheorie von Arrhenius verknüpft ist.

Die vorhandene Litteratur ist ausserordentlich zahlreich und befindet sich in einer Anzahl von Zeitschriften, die in manchen Fällen nicht jedem zugänglich sein dürften, zerstreut. Sehr häufig kann man zudem feststellen, dass die Schlussfolgerungen der verschiedenen Autoren sich widersprechen. Bis jetzt hat sich keiner bemüht, die ganze Litteratur zusammenzustellen und kritisch zu beleuchten, wennschon manche Autoren[1]) einen kurzen Ueberblick über die vorhergehenden Arbeiten ihren Abhandlungen beigefügt haben. Infolgedessen und auch der grossen wissenschaftlichen Bedeutung dieses Gebiets wegen dürfte es willkommen sein, wenn wir den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse hierüber festlegen; eine solche Zusammenstellung könnte auch eventuell den Weg zu neuen Untersuchungen andeuten, welche sehr zu wünschen wären.

Wir wollen den Gegenstand folgendermassen einteilen und jeden Teil für sich selbständig behandeln.

[1]) Z. B. bei Knoblauch, Ewan, Schuster u. s. w.

I. Einleitung.
II. Allgemeines über Lichtabsorption und mathematische Behandlung.
III. Die Anwendung der Dissociationstheorie auf die Lichtabsorption.
IV. Geschichtliches.
a) Betreffs des Beerschen Gesetzes.
b) Betreffs der Dissociationstheorie.
V. Einfluss des Aggregatzustandes auf die Absorption.
VI. Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption.
VII. Einfluss der Temperatur auf die Absorption.
VIII. Kurze Zusammenfassung des Vorhergehenden.
IX. Schlussbemerkungen.

I. Einleitung.

Es gibt wohl keinen Teil der Molekularphysik, der so viel Interessantes und so viel Gelegenheit zu Hypothesen darbietet, wie die Spektralanalyse. Ganz besonders tritt dies hervor, wenn wir mit Lösungen zu thun haben: denn es handelt sich hier um einen äusserst feinverteilten Zustand[1]) der Materie, so dass wir die Atomschwingungen dieser kleinsten Teilchen sorgfältig untersuchen können, was eines der Hauptziele der Molekularphysik ist. Ferner können wir untersuchen, wie diese Schwingungen des einen Atoms durch Verbindung mit anderen beeinflusst werden, wobei wir der chemischen Seite der Frage näher kommen. Es stellt sich also unmittelbar heraus, dass diese Eigenschaft der Materie von grosser Bedeutung für die physikalische oder, — wie Ostwald[2]) sie zu nennen pflegt — die allgemeine Chemie ist. Man kann sich deshalb nicht wundern, dass eine grosse Anzahl ausgezeichneter Forscher sich mit diesem Problem beschäftigt hat.

Vor dem Jahre 1887 waren die Anschauungen über den Mechanismus des Lösungsvorganges ganz unbestimmt, und daher können wir kaum erwarten, dass die älteren Arbeiten zu einer grossen Verallgemeinerung hätten führen können. Aber seit der Zeit hat sich viel Neues ergeben, und wir sind jetzt in der Lage, die Eigenschaften der Lösungen in einer bisher ungeahnten Weise besprechen zu können.

Es war im Jahre 1887, als der schwedische Naturforscher Svante Arrhenius die Welt mit seiner, jetzt fast allgemein angenom-

[1]) Z. B. Eine Lösung von 1 Teil Fluoresceïn in 3 000 000 Teilen Wasser zeigt noch eine deutliche Fluorescenz.

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Vorwort.

menen Dissociationstheorie überraschte[1]). Dieser Theorie zufolge werden die Moleküle eines Salzes durch Auflösung in gewissen, aber nicht allen[2]) Lösungsmitteln in zwei elektrisch geladene Komponenten gespalten, die man als Ionen bezeichnet. Im breitesten Sinne können wir sagen, dass ein Salz von der Formel M_xR_y — wo M das Metall und R den Säurerest bedeuten — in x Kationen, die positiv geladen, und y Anionen, die negativ geladen sind, zerfällt. Eine solche Spaltung nennt man elektrolytische Dissociation. Sie unterscheidet sich im wesentlichen von der gewöhnlichen Dissociation — wie z. B. $PH_4J \rightleftarrows PH_3 + HJ$ — darin, dass jedes Produkt, welches aus der Dissociation entsteht, elektrisch geladen ist. Die Anzahl der Ladungen hängt von der Valenz der betreffenden Ionen ab. Das KCl zerfällt wie folgt:

$$KCl = K^{\cdot} + Cl',$$

und jedes Ion hat eine Ladung. Na_2SO_4 zerfällt im Sinne der Gleichung:

$$Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''.$$

Es zerfällt also in drei Ionen, von denen das eine — SO_4'' — doppelt negativ geladen ist, während von den beiden Na-Ionen jedes eine positive Ladung besitzt. Um noch ein Beispiel anzuführen, wählen wir das Chromsulfat. Dies zerfällt in fünf Ionen, die gemeinschaftlich zwölf Ladungen besitzen, wie aus der Gleichung ersichtlich ist:

$$Cr_2(SO_4)_3 = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_4''.$$

Es gibt aber auch Fälle, wo die Dissociation durchaus nicht so einfach verläuft, doch brauchen wir hierauf nicht einzugehen. Die Dissociationstheorie selbst soll hier nicht erörtert werden, sie wird als bekannt vorausgesetzt[3]).

Der Dissociationsgrad, d. h. das Verhältnis der gespaltenen zu der gesamten Zahl der gelösten Moleküle, hängt von der Temperatur und von der Verdünnung ab. Theoretisch sind die Salze erst bei unendlicher Verdünnung vollständig dissociiert, aber in den meisten Fällen genügt schon eine mässige Verdünnung[4]), um uns die Annahme zu

---

[1]) S. Arrhenius, Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Zeitschr. phys. Chem. **1**, 631—648 (1887).

[2]) Siehe weiter unten Teil VI.

[3]) S. R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation; diese Sammlung Bd. VIII, Heft 5—7, 1903.

[4]) Z. B. das Molekulargewicht der Substanz in 10000 l, manchmal auch noch viel weniger, Lösungsmittel.

gestatten, dass das Salz vollständig in seine Ionen gespalten sei. Jedes dieser Ionen übt seinen eigenen spezifischen Einfluss auf die Eigenschaften der Lösung aus, welche Eigenschaften — es sind nicht alle, die dem Gesetz folgen — daher, nach Ostwald, als additiv bezeichnet werden, denn sie sind aus den Eigenschaften der einzelnen Ionen zusammengesetzt. Bei endlicher Verdünnung sind die Thatsachen indessen nicht immer so einfach, denn es tritt hier natürlich auch der Einfluss des ungespaltenen Salzmoleküls hinzu. Ostwald[1]) hat die Theorie auf die Lichtabsorption eines Elektrolyten in Lösung angewandt und gezeigt, dass diese vermutlich auch eine additive Eigenschaft sein würde, was er später durch eine Reihe schöner Untersuchungen bestätigt hat[2]). Es müssen also z. B. Lösungen von verschiedenen Salzen eines gefärbten Ions mit farblosen Ionen, bei vollständiger Dissociation, d. h. bei unendlicher Verdünnung, dieselbe Lichtabsorption ausüben oder, mit anderen Worten, dasselbe Spektrum liefern, welches für das gefärbte Ion charakteristisch ist. So sind z. B. in verdünnten Lösungen alle Kupfersalze blau, Nickelsalze[3]) grün. Breiter können wir die Sache wie folgt auffassen: „Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt zu der Forderung, dass die Farbe eines vollständig dissociierten Elektrolyten sich zusammensetzt aus derjenigen des positiven und negativen Bestandteils, und dass demgemäss die Farbe einer verdünnten Lösung nur von der Farbe der freien Ionen abhängt“[4]).

Die scheinbaren Widersprüche hierzu, die wir weiter unten finden werden, sind fast alle auf einfache Weise durch verschiedene berechtigte Annahmen zu erklären.

Krüss[5]) hat auch die Vermutung ausgesprochen, dass der bisherige Mangel an Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen der sämtlichen Forscher vielleicht auf die Dissociation zurückzuführen sei, aber er hat die Richtigkeit dieser Anschauung nicht weiter geprüft.

---

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (1890), **1**, 470 und 808, auch Zeitschr. phys. Chem. **3**, 601 (1889).

[2]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 579—602 (1892).

[3]) Es sind hier nicht die sogenannten Komplexe, wie $2KCN.Ni(CN)_2$, welches eine gelbe Lösung gibt, mitzurechnen, denn es ist bei diesen Verbindungen kein Nickelion vorhanden (s. w. u.).

[4]) Vergl. O. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. **4**, 46 (1902) und W. Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl., p. 372 (1898).

[5]) G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quant. Spektralanalyse (1891), p. 43 und 148.

Der Einfluss der Konzentration einer Lösung auf die Absorption ist in manchen Fällen sehr bedeutend, was auch wohl nicht weiter merkwürdig ist, wenn wir bedenken, dass es bis jetzt unentschieden ist, wie eigentlich die Zusammensetzung einer solchen Lösung ist. Sie kann ausser dem gewöhnlichen Molekül und den freien Ionen[1]) auch Komplexe enthalten, deren relative Mengen wir noch nicht in der Lage sind, bestimmen zu können. Aber bei sehr verdünnten Lösungen sollte sich die Sache wesentlich vereinfachen, denn die meisten Salze werden unter diesen Umständen fast vollständig gespalten, doch machen sich hier schon andere störende Einflüsse, wie die Hydrolyse und der Einfluss der Verunreinigungen im Lösungsmittel, geltend. Nachdem wir jetzt unsere Aufgabe vom allgemeinen Standpunkt aus betrachtet haben, werden wir uns kurze Zeit mit den Ansichten über Lichtabsorption und die damit verknüpfte sehr einfache Mathematik befassen, denn es wird sonst schwer fallen, über die zahlreichen Arbeiten, die im vierten Teil angeführt werden sollen, befriedigend und verständnisvoll zu berichten, ohne die Lektüre durch Einführen der notwendigen Mathematik zu unterbrechen.

II. Allgemeines über Lichtabsorption und mathematische Behandlung.

Fällt ein Lichtstrahl auf irgend einen Körper, so wird jener zum Teil zurückgeworfen oder reflektiert. Durch diese Reflexion wird ein Spiegelbild der Lichtquelle erzeugt. Ein anderer Teil wird nach allen Richtungen hin zerstreut, wodurch wir den Körper selbst wahrnehmen können. Diese Zerstreuung wird durch die unregelmässige Beschaffenheit der Oberfläche des Körpers bedingt. Eine vollkommen ebene Oberfläche gibt es überhaupt nicht, und daher muss jeder Körper sichtbar sein. Selbst die glättesten künstlich dargestellten Flächen sind nicht geometrisch eben; am nächsten kommt ein hochpolierter Spiegel, wie man ihn z. B. zu astronomischen Zwecken gebraucht, und es ist bemerkenswert, dass es nicht leicht ist, einen solchen Spiegel

---

[1]) Nernst hatte in einem Vortrag, welchen er am 27. September 1901 auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg gehalten, bemerkt, dass man die Ionen als gesättigte Verbindungen zwischen gewöhnlichen Atomen und Radikalen einerseits und den Elektronen oder Elektrizität andererseits auffassen kann. Näheres siehe in der Broschüre „Ueber die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie". Göttingen 1901, p. 19 und 22.

zu sehen, sobald man sich in gewisser Entfernung von dem Gange des reflektierten Strahles befindet.

Eine andere Thatsache bei der Wahrnehmung der Körper fällt uns aber sofort ins Auge, nämlich die Farbe. Ein vollkommen weisser oder schwarzer Körper ist uns nicht bekannt.

Die Farben finden ihre Erklärung durch das von den Körperteilchen absorbierte Licht. Eine Blume erscheint z. B. blau, weil sie die blauen Strahlen nicht absorbiert, und daher kommt es, dass wenn weisses Licht auf die Blume fällt, es ein wenig unter die Oberfläche der Blume eindringt; es werden ihm alle Farben ausser dem Blau entnommen, und beim Austritt, d. h. bei der diffusen Reflexion von den Körperteilchen, bleibt nur die blaue Farbe übrig. Dass dies wirklich der Fall ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man mittels eines Prismas ein Spektrum erzeugt und die Blume in die verschiedenen Spektralgebiete hineinbringt. Ausser in dem blauen Teil wird sie fast schwarz oder jedenfalls dunkelgefärbt erscheinen. Wie oben erwähnt, wirken alle Körper mehr oder weniger absorbierend oder durchlassend auf die Lichtstrahlen. So ist eine lange Wassersäule blau gefärbt; die Sonne wird durch die Luft gelb oder sogar rot gefärbt, während sie, wie Langley[1]) gezeigt hat, wenn die Luft nicht vorhanden wäre, bläulich aussehen würde; die Luft absorbiert eben die blauen Strahlen. Betreffs des anderen Falles möge bemerkt sein, dass z. B. dünne Goldblättchen das grüne Licht durchlassen und dass eine gewöhnliche Mauer die langen Wellen eines Hertzschen Oscillators nicht in ihrem Gange verhindert.

In dieser Abhandlung ist es speziell die Absorption des Lichtes, mit der wir zu thun haben, und wir wollen deshalb sofort zu den theoretisch-mathematischen Betrachtungen übergehen. Bevor wir dies aber thun, muss bemerkt werden, dass die Definitionen für den Absorptionskoeffizienten sehr verschieden gefasst worden sind. Wir werden sie wohl alle einführen müssen; und damit hierdurch kein Irrtum bei der Besprechung der einzelnen Arbeiten entstehe, wird jedesmal ausdrücklich betont werden, was der betreffende Beobachter mit dem Ausdruck „Absorptionskoeffizient“ meint.

---

[1]) S. P. Langley, Die auswählende Absorption der Energie der Sonne. Wied. Ann. **19**, 384—400 (1883). Siehe auch Roscoe und Schuster, Spectrum Analysis 4. Aufl. (1885), p. 291—304, wo ein Vortrag über Sonnenlicht, den Langley in der Royal Institution zu London am 17. April 1885 gehalten hat, referiert ist.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass der Absorptionsgrad irgend einer photometrisch nicht beeinflussten Substanz von der Dicke der durchstrahlten Schicht abhängig und dass auch die Intensität der Färbung für die Absorption massgebend ist, so dass wir im allgemeinen finden, dass je dicker die Schicht oder je grösser die Farbenintensität ist, desto mehr der Körper absorbierend wirkt auf das auf ihn fallende Licht.

Schon im Jahre 1760 hat Lambert[1]) in seinem Lehrbuch der Optik das Gesetz aufgestellt, dass die von einem Körper absorbierte Lichtmenge der Intensität des einfallenden Lichtes proportional sei, und dass ferner gleiche Schichtendicken desselben Materials den gleichen Bruchteil des auf sie fallenden Lichtes absorbieren. Aus diesen einfachen Annahmen können wir das Gesetz, durch welches der Einfluss der Dicke auf die Absorption ausgedrückt wird, leicht aufstellen.

Angenommen, dass Licht von der Intensität J_0 beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke 1 auf $J_0 a$ geschwächt sei, dann würde nach dem Durchgang einer zweiten solchen Schicht die Intensität auf $J_0 a^2$ reduziert werden. Bei x-facher Dicke würde also die übrigbleibende Intensität $J_0 a^x$ sein, d. h. wenn J die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang bedeutet, dann erhalten wir die Gleichung $J = J_0 a^x$. Es ist daher leicht zu sehen, dass die hindurchdringende Lichtmenge in geometrischer Reihe abnimmt, wenn die Dicke in arithmetischer Reihe wächst.

Den Faktor a kann man, wie dies z. B. Bunsen und Roscoe gethan haben, als den Durchlassungskoeffizienten bezeichnen.

Preston[2]), Langley[3]) und Sabatier nennen ihn den Transmissionskoeffizienten, was natürlich dieselbe Bedeutung hat. Krüss in seiner „Kolorimetrie“ S. 127 benutzt hierfür den Ausdruck „Absorptionsfaktor“ und S. 238 „Absorptionskoeffizient“. Letztere Bezeichnung wurde auch von Beer, Zöllner und Hagen benutzt. Wild und Glan ziehen den Namen Durchsichtigkeits- resp. Schwächungskoeffizient vor, Vierordt dagegen Lichtschwächungskoeffizient.

Wüllner[4]) leitet, auf ähnliche Weise wie oben, die Formel

---

[1]) Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Vergl. Ostwalds Klassiker Nr. 32, p. 66 und Nr. 33, p. 95—99. Leipzig bei Engelmann.

[2]) T. Preston, Theory of Light Second Edn. (1895), p. 464.

[3]) Für die anderen Referate siehe weiter unten, bei der Besprechung der einzelnen Abhandlungen.

[4]) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Aufl., **4**, 358 (1899).

$J = J_0(1 - b)^x$ ab und nennt dann b den Absorptionskoeffizienten oder das Absorptionsvermögen.

Denselben Begriff benutzte Zöllner in einer zweiten Abhandlung und auch Nernst[1]).

Gehen wir andererseits von der Absorption aus, so können wir folgendermassen fortfahren. Es sei ein Lichtstrahl von der Intensität J, wenn er eine Schichtdicke dx durchdringt, durch einen Betrag $-dJ$ geändert. Unter der Annahme, dass dJ für eine bestimmte Wellenlänge dx und natürlich auch J proportional ist[2]), haben wir

$$-dJ = \beta J\, dx.$$

Hier bedeutet β eine Konstante, die von der Beschaffenheit der Substanz und der Wellenlänge des Lichtes abhängt. Preston (loc. cit.) nennt sie den Absorptionskoeffizienten, wie dies Wiedemann und Ebert[3]), Kohlrausch[4]), Hagen und Rubens[5]), Glatzel[6]) u. a. thun.

Durch Integrierung erhalten wir

$$\int_{J_0}^{J} \frac{1}{J}\, dJ = -\beta \int dx$$

oder

$$\log_e \frac{J}{J_0} = -\beta x,$$

wo J_0 die ursprüngliche und J die übrigbleibende Intensität ist.

Wir können auch die Gleichung in der Form

$$J = J_0 e^{-\beta x} = J_0 10^{-m\beta x},$$

wo m der Modulus der natürlichen oder dekadischen Logarithmen, d. h. $\log_{10} e$ ist, schreiben.

Für eine Schichtdicke 1 wird die Formel $J = J_0 10^{-m\beta}$ und es ist leicht zu sehen, dass der Faktor $10^{-m\beta}$ genau dasselbe ausdrückt wie a in der ersten Gleichung $J = J_0 a^x$.

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. (1898), p. 327.

[2]) Diese Annahme ist bei unendlich kleinen Werten von dx gestattet.

[3]) E. Wiedemann und H. Ebert, Physikalisches Praktikum.

[4]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1901, p. 312.

[5]) E. Hagen und H. Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten. Drude, Ann. 8, 432—454 (1902).

[6]) B. Glatzel, Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im ultravioletten Spektralgebiet. Phys. Zeitschr. **1**, 285—287 (1899—1900).

Aus der Gleichung $J = J_0 10^{-\beta x}$ folgt

$$\log \frac{J}{J_0} = -\beta x \log e,$$

und hieraus

$$\beta = -\frac{1}{x} \cdot \frac{\log \frac{J}{J_0}}{\log e}.$$

In dieser Form wird der Absorptionskoeffizient von Kohlrausch u. a. angegeben, und dieser Begriff davon ist wohl zweifellos der beste.

Die Gleichungen, die wir jetzt für das Verhältnis von der übrigbleibenden zu der ursprünglichen Lichtintensität beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz aufgestellt haben, scheinen von vornherein wenig miteinander zu thun zu haben, doch können wir gleich beweisen, dass ein mehr oder minder inniger Zusammenhang zwischen den Formeln vorhanden ist.

Seien $J_1, J_2 - . - J_n$ die übrigbleibenden Intensitäten nach dem Durchgang durch 1, 2 ... n Schichten, von denen jede die Dicke δ hat; ferner c der Absorptionskoeffizient im Wüllnerschen Sinne und d die gesamte Schichtdicke, so dass $d = n\delta$, dann erhalten wir folgende Beziehungen:

$$J_1 = J_0(1 - c\delta)$$
$$J_2 = J_0(1 - c\delta)^2$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$J_n = J_0(1 - c\delta)^n$$
$$= J_0\left[1 - c\left(\frac{d}{n}\right)\right]^n$$

(J_0 hat dieselbe Bedeutung wie vorher).

Ist n sehr gross, dann gilt im allgemeinen die Gleichung

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^{-cd} = 1 - \frac{cd}{n}.$$

Hieraus folgt

$$J_n = J_0\left[\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n\right]^{-cd}.$$

Es ist aber

$$\lim_{n \infty}\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = e,$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Daher haben wir zum Schluss die Formel

$$J = J_0 e^{-cd},$$

welche genau dieselbe ist wie die oben aufgestellte [1]).

Die Beziehung $J = J_0 a^x$ ist mehrfach experimentell geprüft worden, zuerst von Bernard [2]) und Beer [2]), die auch zu gleicher Zeit zeigten, dass eine Aenderung in der Schichtendicke denselben Einfluss auf die Absorption ausübt, wie eine entsprechende Aenderung der Konzentration (Beersches Gesetz).

Es wäre also das Gesetz etwas zu erweitern, und zwar in dem Sinne, dass wir die Konzentration c einführen. Die Gleichung wird dann $J = J_0 a^{cx}$ oder $J = J_0 e^{-\beta cx}$ lauten, unter der Voraussetzung natürlich, dass das Produkt aus Konzentration und Dicke — cx — konstant ist.

Dies setzt voraus, dass das einfallende Licht homogen ist, denn es ist leicht, den Beweis zu liefern, dass das Gesetz dann nicht gültig sein kann, wenn das Licht heterogener Natur ist. Wir benutzen am besten zu diesem Zweck die Formel $J = J_0 a^x$ und nehmen der Einfachheit wegen an, das einfallende Licht bestehe aus nur zwei Farben von den Intensitäten J_0 und J_0' mit den Absorptionskoeffizienten a bezw. a_1. Es wird also beim Durchgang einer Schicht von der Dicke 1 die übrigbleibende Lichtstärke sein

$$J_1 = J_0 a + J_0' a_1.$$

Beim Durchgang einer zweiten solchen Schicht haben wir

$$J_2 = J_0 a^2 + J_0' a_1^2.$$

Um die Sache noch zu vereinfachen, wollen wir $J_0 = J_0'$ setzen, und daher $J_1 = J_0(a + a_1)$ oder kurz $J_1 = J_0 p$, und $J_2 = J_0(a^2 + a_1^2)$.

Der Faktor $a^2 + a_1^2$ ist aber durchaus nicht gleich p^2, denn letzterer wäre $(a + a_1)^2 = a^2 + a_1^2 + 2aa_1$. Hieraus ergibt sich nun,

---

[1]) Eine ähnliche Berechnung hat H. A. Lorentz ausgeführt in seinem Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung. Deutsch von Schmidt 1900, p. 21.

[2]) Siehe weiter unten.

dass das Gesetz nur seine Gültigkeit behalten kann, wenn das einfallende Licht homogen ist.

Ein konkretes Beispiel wird dies am besten zeigen. Wir benutzen dieselben Zahlen, die Vierordt[1]) angewandt hat.

Wenn $J_0 = 20$ und $J_0' = 100$, $a = 0{,}9$ und $a_1 = 0{,}5$ ist, dann ist

$$J_1 = (20 \times 0{,}9) + (100 \times 0{,}5)$$
$$= 68$$

und

$$p = \frac{100 + 20}{68} = 0{,}566.$$

Ferner haben wir

$$J_2 = [20 \times (0{,}9)^2] + [100 \times (0{,}5)^2]$$
$$= 41{,}2.$$

Hätten wir auf a und a_1 separat verzichtet, so wäre

$$J_2 = 120 \times (0{,}566)^2$$
$$= 38{,}5$$

gewesen.

Dieser Wert unterscheidet sich wesentlich von 41,2, woraus folgt, dass es unbedingt notwendig ist, bei exakten Messungen homogenes Licht anzuwenden

Eine allgemeinere Ableitung des Beerschen Gesetzes ist die folgende, die wir einer Arbeit Donnans[2]) entnehmen.

Es bedeuten:

c die Konzentration,
x die Schichtdicke,
J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes,
J die Intensität nach dem Durchgang.

Wir haben dann $J = f(c, x)J_0$, wo $f(c, x)$ eine zu bestimmende Funktion von c und x ist.

Teilen wir nun x in n Bruchteile, so muss sein

$$J = J_0 f\left(c, \frac{x}{n}\right)^n,$$

---

[1]) K. Vierordt, Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie etc. 1876, p. 25.

[2]) Siehe weiter unten.

woraus sich ergibt

$$f(c, x) = f\left(c, \frac{x}{n}\right)^n.$$

Dieser Bedingung wird dadurch genügt, dass wir

$$f(c, x) = e^{\beta x \cdot \varphi(c)}$$

setzen, wo β eine Konstante ist und $\varphi(c)$ eine neue Funktion von c.

Wenn jetzt $c = 0$ ist, so wird $f(c, x) = 1$.

Es muss also $f(c, x) = e^{-\beta x c \cdot \psi(c)}$ sein.

Wir haben $-\beta$ gesetzt, weil offenbar die Konstante negativ sein muss. Die Erfahrung zeigt, dass für praktische Zwecke $\psi(c) = 1$ gesetzt werden kann.

Wir haben dann die Gleichung

$$J = J_0 e^{-\beta x c},$$

welche das Beersche Gesetz ausdrückt.

Wenn das Licht nicht homogen ist, sondern sich zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 ausdehnt, so müssen wir die Gleichung integrieren und es resultiert

$$J = J_0 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e^{-\beta x c} d\lambda.$$

Es wäre also β eine Konstante, die nur von der Wellenlänge und der Beschaffenheit der Substanz abhängt.

Ueber den Einfluss der Wellenlänge hat zuerst Zöllner[1]) berichtet. Seine Betrachtung können wir kurz, wie folgt, zusammenfassen.

Es seien J_λ die Intensität des einfallenden Lichtes von der Wellenlänge λ, A_λ der Koeffizient eines gefärbten Mediums von der Dicke 1 und für Licht von der Wellenlänge λ. Das hindurchdringende Licht wird also bei der Dicke x $\int J_\lambda d\lambda (1 - A_\lambda)^x$ sein. J_λ und A_λ sind hier als Funktionen von λ anzusehen und die Integration findet über das ganze Spektralgebiet statt. Für ein bestimmtes x können wir einen Mittelwert B des Absorptionskoeffizienten erhalten, indem wir setzen

$$\int J_\lambda d\lambda (1 - A_\lambda)^x = (1 - B)^x \int J_\lambda d\lambda.$$

Der Wert von B kann aber für andere Werte von x nicht konstant bleiben und wir dürfen daher nicht schliessen, dass, wenn die

---

[1]) F. Zöllner, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spektra glühender Gase. Pogg. Ann. **142**, 88—111 (1871).

berechneten und beobachteten Werte nicht übereinstimmen, eine Veränderung in dem Absorptionskoeffizienten bei veränderter Dicke stattgefunden hat. Es folgt hieraus unmittelbar, dass wir sehr vorsichtig sein müssen, Schlüsse aus unseren Beobachtungen zu ziehen, ohne die Qualität des angewandten Lichtes zu berücksichtigen. Bei den gewöhnlichen kolorimetrischen Arbeiten hat jedoch Donnan hervorgehoben, dass, wenn das betreffende Kolorimeter symmetrisch aufgebaut ist, der Einfluss der Beschaffenheit des einfallenden Lichtes nicht beträchtlich ist. Da aber ein Kolorimeter fast nie ganz symmetrisch gebaut ist, so muss eine kleine Korrektion eingeführt werden. Da es für unsere Betrachtung nicht nötig ist, hierauf näher einzugehen, so sei auf die Donnansche Arbeit verwiesen.

Wir wollen unsere theoretischen Betrachtungen über die Lichtabsorption weiterführen und zunächst über den Extinktionskoeffizienten ε berichten. Dieser wurde von Bunsen und Roscoe[1]) eingeführt und ist dem negativen Logarithmus der übrigbleibenden Lichtstärke gleich. Er wird definiert als „der reziproke Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muss, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abschwächen zu können".

Wir haben

$$J = J_0 a^x$$

oder

$$\log a = -\frac{\log \frac{J_0}{J}}{x}.$$

Setzen wir jetzt $x = \frac{1}{\varepsilon}$ und $J = \frac{J_0}{10}$, so folgt

$$\varepsilon = -\log a$$
$$= \frac{-\log J}{x}.$$

Es ist auch leicht, ε aus der Formel

$$J = J_0 10^{-m\beta x}$$

abzuleiten, wenn wir $J = \frac{J_0}{10}$ und $x = \frac{1}{\varepsilon}$ setzen.

[1]) Siehe weiter unten.

Es resultiert dann

$$10 = 10^{m\beta \cdot \frac{1}{\varepsilon}}$$

oder

$$\frac{m\beta}{\varepsilon} = 1, \text{ d. h. } \varepsilon = m\beta.$$

Es gilt daher die Beziehung $\frac{\varepsilon}{\beta} = \log_{10} e$ [1]).

Bunsen und Roscoe leiteten den Extinktionskoeffizienten folgendermassen ab, unter Benutzung der Gleichung

$$J = J_0 a^x.$$

„Sei jetzt $\frac{1}{\varepsilon}$ die Dicke der Körperschicht, nach deren Durchstrahlung die Intensität der einfallenden Strahlen auf $\frac{1}{10}$ herabgesunken sei", so haben wir

$$\frac{1}{10} J_0 = J_0 a^{\frac{1}{\varepsilon}}$$

oder

$$a = 10^{-\varepsilon}.$$

Substituieren wir jetzt, so erhalten wir

$$J = J_0 10^{-\varepsilon x},$$

also dieselbe Gleichung wie oben.

Dieser Extinktionskoeffizient ist aber nicht mit dem „Cauchyschen" oder „theoretischen" Extinktionskoeffizienten g zu verwechseln. Dieser wird gegeben durch die Formel

$$a = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2g},$$

wo λ die Wellenlänge und a dasselbe wie vorher bedeuten.

Hieraus ergibt sich

$$g = -\frac{\lambda}{4\pi \cdot m} \cdot \frac{\log J}{x},$$

wo m wieder der Modulus der natürlichen Logarithmen ist.

---

[1]) Dieser Beziehung zufolge nennt B. Lachowicz [Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 421 Ref. (1887)] ε den „dekadischen" Absorptionskoeffizienten und β einfach den Absorptionskoeffizienten.

Es unterscheidet sich also ε von g im wesentlichen darin, dass jener von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig ist. Der „Cauchysche" Extinktionskoeffizient wurde von Beer[1]) und Eisenlohr[2]) eingeführt und später von Wernicke, Hesse, Pulfrich und Hagen und Rubens benutzt. Wernicke[3]) nennt ihn aber „Extinktionsindex", und Hagen und Rubens ziehen für den Bunsenschen Koeffizienten den Ausdruck „Absorptionskoeffizient" vor, was aber wohl keinen Vorteil bietet, sondern nur noch eine, zu den schon genug vorhandenen Definitionen, bringt.

Wir haben bei den obigen Ableitungen nicht berücksichtigt, welchen Einfluss die Konzentration ausübt. Es ist aber leicht, dies ohne weiteres zu thun. Wir haben

$$J = J_0 e^{-\beta x c},$$

woraus

$$-\log\left(\frac{J}{J_0}\right) = xc\log e^{\beta}$$

und schliesslich

$$-\frac{\log\left(\frac{J}{J_0}\right)}{x} = c\log e^{\beta}$$

entsteht.

Das Glied links ist aber, wie oben angezeigt $= \varepsilon$.

Es ist also

$$\varepsilon = c\log e^{\beta}.$$

Der Faktor $\log e^{\beta}$ ist natürlich derselbe wie $m\beta$, d. h. er ist der Extinktionskoeffizient, wenn die Konzentration nicht berücksichtigt wird. Hieraus folgt, dass $\frac{c}{\varepsilon}$ eine Konstante sein muss, wenn das Beersche Gesetz überhaupt gültig ist. Es muss deswegen das Verhältnis von Konzentration zu Extinktionskoeffizient, welches man das Absorptionsverhältnis nennt, konstant bleiben. Letzterer Ausdruck wurde von Vierordt[4]) eingeführt und die obige

[1]) Pogg. Ann. **92**, 402—419 (1854).

[2]) Pogg. Ann. **104**, 368—376 (1858).

[3]) W. Wernicke, Ueber die Bestimmung der Konstanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber. Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. VIII, p. 65—82 (1878).

[4]) K. Vierordt, Ueber die Anwendung des Spektralapparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen. Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 327—329 (1871); auch, Zur quantitativen Spektralanalyse, Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 519 (1891).

Schlussfolgerung zum Teil experimentell bestätigt. Es gab jedoch viele Fälle, wo das Verhältnis nicht konstant blieb, und wir können gleich zeigen, dass die Konstanz nur dann zu erwarten ist, wenn keine elektrolytische Dissociation stattfindet.

Gehen wir von der Gleichung $J = J_0 e^{-\beta x c}$ aus und beschränken die Ueberlegung auf einen binären Elektrolyten, der nur ein gefärbtes Ion enthält, dann ist es klar, dass

$$1)\ c\ ^{1}) = \frac{\alpha}{v},$$

wo α der Dissociationsgrad und v die Verdünnung, und

$$2)\ \varepsilon = \frac{\alpha}{v} \log e^{\beta}$$

ist.

Setzen wir $\log e^{\beta} = d$ und benutzen ferner die allgemeine Verdünnungsgleichung [2])

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\, v} = K,$$

dann erhalten wir den Ausdruck

$$\frac{\varepsilon^2 v^2}{d^2 \left(1 - \frac{\varepsilon v}{d}\right) v} = K,$$

$$\frac{\varepsilon^2}{\frac{d^2}{v}\left(1 - \frac{\varepsilon v}{d}\right)} = K,$$

$$\frac{\varepsilon^2}{\frac{d^2}{v} - \varepsilon d} = K.$$

(Es sei hier auf einen kleinen Fehler in der mehrfach citierten Abhandlung von Donnan aufmerksam gemacht.)

Dieser gibt als Schlussformel — welche auch ohne Verbesserung in den „Fortschritten der Physik“ [3]) abgedruckt wurde —

$$\frac{\varepsilon^2}{d^2 c - d\varepsilon} = K,$$

---

[1]) c = die Konzentration des färbenden Ions und nicht die Salzkonzentration.

[2]) W. Ostwald, Zur Theorie der Lösungen. Zeitschr. phys. Chem. 2. 36—38 (1888).

[3]) Bd. 52 (1), p. 397 (1896).

die offenbar falsch ist, denn nach obiger Voraussetzung ist $\varepsilon = cd$, woraus wir erhalten würden

$$\frac{\varepsilon^2}{d^2c - d^2c} = K,$$

was natürlich zu einem unhaltbaren Resultate führt, denn K ist nicht $= \infty$.

Wir sehen also, dass, wenn Dissociation stattfindet, das Absorptionsverhältnis A überhaupt nicht konstant sein kann, und es ist vielleicht nicht ganz ohne Interesse, wenn wir die obige Gleichung für A lösen.

Wir haben $\varepsilon = cd$, und da $\frac{c}{\varepsilon} = A$, so folgt $d = \frac{1}{A}$.

Aus der Gleichung

$$\frac{\varepsilon^2}{\frac{d^2}{v} - d\varepsilon} = K$$

erhalten wir dann

$$\frac{\varepsilon^2 A^2}{\frac{1}{v} - \varepsilon A} = K$$

oder

$$\varepsilon^2 A^2 + K \cdot \varepsilon A - K \cdot \frac{1}{v} = 0$$

und folglich

$$A = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + \frac{4K}{v}}}{2\varepsilon}.$$

Da aber A nicht negativ sein kann, haben wir schliesslich

$$A = \frac{\sqrt{K^2 + \frac{4K}{v}} - K}{2\varepsilon}\,^{1}),$$

[1]) Wir hätten diese Formel auch folgendermassen ableiten können. Gehen wir von der Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

aus, so folgt

$$\alpha = \frac{Kv}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{Kv}} - 1\right).$$

Nun ist

$$c = \frac{\alpha}{v} = \varepsilon A$$

woraus ersichtlich ist, dass je grösser die Verdünnung, desto kleiner das Absorptionsverhältnis ist, oder mit anderen Worten, bei fortschreitender Verdünnung nimmt, wenn Dissociation stattfindet, das Absorptionsverhältnis stetig ab, was durch die Erfahrung bestätigt wird, wie wir weiter unten sehen werden.

Dies wäre so ziemlich alles, was wir von der allgemeinen Betrachtung über die Erscheinungen, die beim Auffallen eines Lichtbündels auf eine absorbierende Flüssigkeit auftreten, anzugeben brauchen; auch dürften die gegebenen mathematischen Ableitungen genügen, um die Theorie der Lichtabsorption in Lösungen verständlich zu machen.

Die glänzenden Theorien über Lichtabsorption von Stokes, Ketteler, Lommel u. a. können wir übergehen, da sie mit der Chemie nichts zu thun haben.

III. Die Anwendung der Dissociationstheorie auf die Lichtabsorption.

Es wird wohl das Beste sein, auf den Einfluss, welchen die Verdünnung auf die Lichtabsorption ausüben kann, sowie auch auf die Folgerungen der Dissociationstheorie in diesem Stadium der Abhandlung ein wenig näher einzugehen, weil es dann leichter sein wird, die Arbeiten und deren Resultate, die weiter unten zur Besprechung gelangen sollen, zu verstehen und deren Wert zu beurteilen.

Wie schon oben bemerkt, sind die Verhältnisse bei einer Lösung von endlicher Verdünnung ziemlich verwickelt. Die Lösung enthält ausser den abgespaltenen Ionen auch noch eine beträchtliche Menge des unzersetzten Salzmoleküls, und dieser unzersetzte

---

oder

$$\alpha = \varepsilon A v,$$

woraus sich ergibt

$$\varepsilon A = \frac{K}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{K v}} - 1\right)$$

und

$$A = \frac{\sqrt{K^2 + \frac{4K}{v}} - K}{2\varepsilon}.$$

Teil kann dazu noch eventuell in Gestalt von verschiedenen polymerisierten, geschweige anderen Komplexarten auftreten. Wir dürfen daher gar nicht erwarten, dass der Vergleich verschiedener Salze eines gefärbten Ions unter diesen Umständen etwa Regelmässigkeiten zeigen würde. Mit steigender Verdünnung müssten diese Verhältnisse, wenn keine chemische Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und den Substanzen auftritt, immer einfacher werden, denn es wird sich in diesem Falle nur um die einzelnen Ionen handeln, und das Spektrum einer solchen Lösung müsste sich als die Summe der Spektren der Ionen herausstellen. Dass dies wirklich der Fall ist, hat Ostwald durch Versuche an ca. 300 gefärbten Salzen in meisterhafter und ganz überzeugender Weise bewiesen.

Eine andere Folgerung, die sich aus der Theorie ergibt, ist auch experimentell geprüft und bestätigt worden, nämlich die Zurückdrängung des Dissociationsgrades durch Zufügung eines Salzes, welches mit dem betreffenden Salze ein gemeinschaftliches Ion enthält. Dass eine solche Zurückdrängung stattfinden muss, folgt sofort aus dem Massenwirkungsgesetz. Nehmen wir ein Salz KA, welches in das Kation K und das Anion A gespalten wird, dann haben wir folgende Gleichung:

$$KA \rightleftarrows K^{\cdot} + A'.$$

Nennen wir c die Konzentration des neutralen Moleküls, c_1 die des Kations und c_2 die des Anions, dann ist

$$\frac{c_1 c_2}{c} = \text{konst.}$$

und, da $c_1 = c_2$,

$$\frac{c_1^{\,2}}{c} \cdot \text{konst.} = k.$$

Wird jetzt ein zweiter Elektrolyt, dessen Konzentration c_0 ist, zugefügt, dann folgt, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat,

$$c' k = c_1'(c_1' + c_0),$$

wo

$$c' + c_1' = c + c_1.$$

Offenbar ist c' grösser als c, daher auch c_1 kleiner als c_1', d. h. die Dissociation des Elektrolyten geht zurück und zwar in einem Verhältnis, welches genau berechenbar ist. So wird z. B. die Dissociation einer Säure durch Zusatz einer anderen Säure zurückgedrängt.

Die Anwendung auf die Lichtabsorption lässt sich z. B. sehr gut bei den Salzen der Violursäure zeigen, wie dies auch quantitativ für diese Substanz von Donnan verfolgt wurde. Die freie Säure ist farblos, während das Ion stark rotviolett gefärbt ist. Sie ist eine schwache Säure, d. h. wenig dissociiert, und daher ist ihre Lösung nur ganz schwach gefärbt. Dagegen sind die Salze mit K, Na, NH_4 etc. stark gefärbt und geben eine violette Lösung; wird dieser eine starke Säure zugesetzt, so geht die Dissociation zurück und die Lösung verliert bedeutend an Farbe. Genau dasselbe kann man natürlich auch bei einem gefärbten positiven Ion beobachten.

Nun gibt es noch einen anderen Einfluss, den die Verdünnung verursachen kann, das ist die Hydrolyse, unter welchem Ausdruck der Zerfall eines Neutralsalzes in freie Säure und Base zu verstehen ist. Sie findet infolge der Dissociation des Wassers in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen statt und kann, da diese Dissociation eine sehr geringe ist, nur dann hervortreten, wenn das eine Ion schwach ist. Sie folgt gemäss der Gleichung

$$KA + H\,.\,OH = KOH + HA.$$

Ist nun das Anion A schwach, so wird HA wenig, aber KOH, wenn K stark ist, weitgehend in $K^{\cdot}$ und OH' dissociiert, d. h. die Lösung wird alkalisch reagieren. Ist dagegen A stark und K schwach, so reagiert die Lösung sauer.

Als Beispiele können angeführt werden Alkalicyanide, Borate und Karbonate, welche stets alkalisch reagieren, und Ferri-, Chrom-, Zink- und Kupfersalzlösungen, welche sauer reagieren.

Es darf nicht vergessen werden, dass, um das Vorhandensein einer hydrolytischen Zersetzung aufzufinden, der Charakter des angewandten Indikators für qualitative Zwecke nicht ausser Betracht gelassen werden darf. (Siehe hierüber das Buch von J. Glaser, „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie".)

Die Hydrolyse verläuft etwa so:

$$KCN + HOH = K^{\cdot} + OH' + HCN,$$
$$Zn(NO_3)_2 + 2\,H\,.\,OH = Zn(OH)_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,NO_3'.$$

Beim Eisen sind die Thatsachen viel komplizierter und die Hydrolyse findet wohl folgendermassen statt[1]):

$$FeCl_3 + H\,.\,OH = Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 3\,Cl'.$$

[1]) H. M. Goodwin, Ueber die Hydrolyse des Eisenchlorids. Zeitschr. phys. Chem. **21**, 1—15 (1896).

Die Farben der Ferrisalze in Lösung rühren demnach grösstenteils von dem Ion $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$ her.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liefert die Gleichung

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Base}}{\text{Salz}} = \text{konst.}$$

Hieraus folgt, dass die Hydrolyse durch einen Ueberschuss an Säure oder Base zurückgedrängt werden kann. Bei den Ferrisalzen tritt dies sehr deutlich hervor, denn die braungelbe Lösung wird durch Säurezusatz fast vollständig entfärbt. In einigen Fällen, wie z. B. beim $ZnCl_2$, ist die Hydrolyse genügend stark, um das Ausfallen des Hydrats $Zn(OH)_2$ zu verursachen. Setzt man Säure zu, so löst sich der Niederschlag auf oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Hydrolyse wird zurückgedrängt. Beim Chromalaun müssen die Verhältnisse äusserst kompliziert sein, denn wir haben hier den gegenseitigen Einfluss von K_2SO_4 auf $Cr_2(SO_4)_3$, ferner die Hydrolyse des $Cr_2(SO_4)_3$ (die Lösung reagiert ziemlich stark sauer), endlich auch noch eine teilweise Verhinderung der Hydrolyse durch das K_2SO_4 zu erwarten. Dazu sind noch unter gewissen Umständen die Lösungen grün oder violett gefärbt, was wahrscheinlich auf die Bildung von Komplexen zurückzuführen ist.

Es fragt sich nun, ob das Beersche Gesetz überhaupt allgemein gültig sein kann[1]). Diese Frage muss wohl mit einem entschiedenen Nein beantwortet werden. Denn unter der einfachsten Annahme, dass die Farbe einer Lösung nur von den Ionen herrührt, muss der Schluss gezogen werden, dass die Schichtendicken, um dieselbe Lichtabsorption auszuüben, sich umgekehrt proportional der Konzentration des färbenden Ions verhalten. Sind c und c' die Ionenkonzentrationen je zweier Lösungen von den Schichtendicken d und d', dann werden, unter der Voraussetzung, dass $cd = c'd'$ ist, die beiden Lösungen denselben Einfluss auf die Absorption ausüben. Aber da im allgemeinen die Konzentration des Ions der Salzkonzentration nicht proportional verläuft, sondern im einfachsten Fall — bei einem binären Elektrolyten und geringer Konzentration — gemäss der Formel

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K \text{ (s. o.)},$$

[1]) Es handelt sich in allen Fällen um wässrige Lösungen. In Benzollösungen z. B., wo keine Dissociation stattfindet, wird das Gesetz gültig sein (siehe den sechsten Teil).

so darf offenbar nur innerhalb gewisser Grenzen angenommen werden, dass eine Aenderung der Verdünnung eine proportionale Aenderung der Ionenkonzentration bedingen kann. Wenn die Verdünnung schon ziemlich weit fortgeschritten ist, so ist das Salz fast vollständig gespalten und das Beersche Gesetz würde sich dann als zutreffend erweisen.

Ueber das Verhalten des Absorptionsverhältnisses haben wir bereits erwähnt, dass dies auch nicht eine Konstante, im strengen Sinne, sein kann, aus denselben Gründen, welche das Beersche Gesetz ungültig machen.

Es stellt sich also heraus, dass es unbedingt notwendig ist, über den Dissociationsgrad der untersuchten Substanz vollständig orientiert zu sein, bevor man Schlüsse aus den beobachteten Thatsachen ziehen darf. In der Nichtbeachtung dieser Forderung liegt die Ursache, warum die älteren Forscher nicht übereinstimmende Resultate erzielt haben.

Die Arrheniussche Theorie wurde eben anfänglich nicht von jedem angenommen, weil sie nicht allgemein verstanden war. Sie wurde im Jahre 1890 heftig von Traube angegriffen, dessen Vorwürfe Ostwald [1]) in einem Referat als „missverständliche Randglossen, auf die einzugehen keine Veranlassung vorliegt", charakterisierte. Traube [2]) meinte u. a., dass die Salze Eisenrhodanid, Berlinerblau, schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorid bei genügender Verdünnung dieselbe Farbe zeigen sollten, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Arrhenius [3]) hat selbst auf diesen Angriff geantwortet und betont, dass in jedem Falle ein anderes Ion vorhanden sei. So ist im $FeSO_4$ das Eisen als zweiwertig doppeltgeladenes Ion, im $FeCl_3$ als dreifachgeladenes Ion, im Berlinerblau $[KFe_2(CN)_6]$ als einwertiger Komplex $Fe(CN)_6$ enthalten, in jedem Salze also verschieden. Bei dem Rhodanid hat er sich indessen geirrt. Arrhenius nimmt an, dass dem Salz die Formel $K_3Fe(CNS)_{12}$ zuzuschreiben und das neunwertige Ion $Fe(CNS)_{12}$, welches rot gefärbt sein soll, in der Lösung vorhanden sei. Dies ist aber unrichtig. Das Rhodanid hat die Zusammensetzung $Fe(CNS)_3$ und ist selbst rot, während

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **7**, 91 (1891).

[2]) J. Traube, Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3510—3530 (1890).

[3]) S. Arrhenius, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 224—231 (1891).

es in Lösung in $Fe^{\cdots}$ und $3[(CNS)']$ dissociiert wird. Dass diese Auffassung die richtige ist, geht auch daraus hervor, dass eine sehr verdünnte Lösung gelblich ist, daher das hydrolisierte dreiwertige Ferriion enthält. Bei Säurezusatz[1]) wandelt sich die Farbe wieder in Rot um, weil die Dissociation zurückgedrängt und undissociiertes $Fe(CNS)_3$ wieder gebildet wird.

Auf Traubes andere Einwände brauchen wir nicht einzugehen, da sie mit der Lichtabsorption nichts zu thun haben[2]).

Man darf freilich nicht annehmen, dass die Theorie von Arrhenius durchaus befriedigend ist, aber als erste Annäherung an die richtige Auffassung muss sie zweifellos gelten. Sie hat sich als sehr nützlich erwiesen, um Thatsachen zu erklären, die sonst schwer verständlich gewesen wären, und hat auch die Anregung zu einer grossen Reihe von Untersuchungen, die vielleicht ohne sie gar nicht angestellt worden wären, gegeben; ganz besonders ist dies der Fall auf dem Gebiete, das diese Schrift behandelt, wo die Theorie ein wertvolles Hülfsmittel gewesen ist, um die zahlreichen, sich zum Teil widersprechenden Versuche miteinander in Einklang bringen zu können.

IV. Geschichtliches.

a) Das Beersche Gesetz.

Dieser Teil wird den Hauptgegenstand der Abhandlung bilden, denn über ihn haben wir die grösste Litteratur; wir wollen ziemlich vollständig auf die veröffentlichten Arbeiten eingehen, um den fortlaufenden Gedankengang klar vor Augen zu haben. Nach den Ausführungen im vorigen Kapitel wird wohl eine Erklärung der vorhandenen Thatsachen überflüssig sein.

---

[1]) Natürlich aber nur wenig.

[2]) Traubes Versuche haben sich als sehr fehlerhaft erwiesen — was er zum Teil selbst zugibt — und wurden von den Verteidigern der Theorie nicht weiter in Betracht gezogen. Ostwald sagte hierüber in der Zeitschr. für phys. Chem. 8, 235 (1891), wohl auch mit Recht: „Nach solchen Leistungen wird man es den Vertretern der neueren Lösungstheorie nicht verdenken dürfen, wenn sie ihre Zeit zu nützlicheren Dingen verwenden, als der Widerlegung von derartigen Angriffen.“ Wer sich dafür interessiert, diesen Streit zu verfolgen, wird die Abhandlungen von Traube und Arrhenius in den Bänden 23 bis 25 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft finden.

Das Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Schichtendicke ausdrückt, ist schon eingehend besprochen worden. Die experimentelle Prüfung desselben ist der Gegenstand einer grossen Reihe von Untersuchungen gewesen. Die ersten fast gleichzeitigen Arbeiten rühren von Bernard und Beer her. Sie haben gezeigt, dass eine Aenderung der Schichtendicke das gleiche Resultat verursachte wie eine entsprechende Veränderung der Konzentration. Ihre Angaben sind indessen doch ziemlich unbefriedigend, besonders die des erstgenannten Forschers.

Bernard [1]) bestimmte die Absorptionskoeffizienten des Crownglases, sowie einer Reihe von Lösungen für Licht, welches durch verschiedene gefärbte Gläser filtriert war, denn, wie schon bemerkt, kann das Gesetz nur dann gültig sein, wenn das einfallende Licht homogen ist. Er benutzte hierzu rot, orange, gelb, grün und violett gefärbte Gläser. Er gibt Daten nur für Crownglas und zwei Lösungen an, und es wird sich kaum lohnen, seine wenig genauen Zahlen an dieser Stelle wiederzugeben. Uebrigens konnte auch das auf diese Weise filtrierte Licht nicht homogen sein — höchstens das rote. Es sei aber doch eine kleine Tabelle angeführt, die sich in den „Fortschritten der Physik“ [2]) findet, und die die Genauigkeit der Versuchsergebnisse ziemlich erkennen lässt.

Substanz	Farbe des angewandten Lichtes	$\sqrt{a^2}$	a	Mittel
Crownglas	Rot	0,9086	0,9091	0,9088
	Grün	0,9627	0,9578	0,9602
Lösung von K_2CrO_4	Rot	0,9851	0,9755	0,9803
	Gelb	0,9599	0,9584	0,9591
Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak	Orange . . .	0,5174	0,5174	0,5174
	Gelb	0,5272	0,5244	0,5258
	Violett	0,9523	0,9494	0,9509

Der Wert von a wurde bestimmt aus der Formel $J = J_0 a^d$.

[1]) F. Bernard, Sur l'absorption de la lumière par les milieux non cristallisés. Ann. chim. phys. (3) **35**, 385—438 (1852).

[2]) Bd. 8, 1852, p. 252—257.

Beers[1]) Arbeit scheint etwas besser gewesen zu sein. Er benutzte nur rotes Licht, was vielleicht auch für den höheren Wert seiner Angaben sprechen kann, denn rotes Glas wird meist mit Kupfer — seltener mit Gold — gefärbt und liefert ein verhältnismässig homogenes Licht. Da seine Lichtquelle — eine Petroleumlampe — schwach war, konnte er nur verdünnte Lösungen untersuchen.

In diesen Fällen wäre die Dissociation sonach schon ziemlich weit vorgeschritten und würde sich deshalb mit steigender Verdünnung nicht mehr viel ändern. Beer stellte sich eine konzentrierte Lösung des betreffenden Salzes dar und verdünnte diese nach Belieben. Ein kleiner Auszug aus seiner Tabelle soll hier folgen. Bedenkt man, dass die damaligen Apparate zum Teil ganz primitiv aufgebaut waren, so muss man anerkennen, dass Beer eine ganz ansehnliche Genauigkeit erreicht hat.

In der Tabelle ist das spezifische Gewicht der konzentrierten Lösung angegeben. Unter Verdünnung von 1 : 9 ist zu verstehen, dass 1 Teil der konzentrierten Lösung mit 9 Teilen Wasser verdünnt und hiervon eine gewisse Quantität zur Untersuchung benutzt wurde. Da Beer nur mit rotem Licht gearbeitet hat, also die Wellenlänge unbekannt ist, so können wir natürlich seine Versuchsergebnisse mit denen von späteren Autoren nicht vergleichen und daher kein Urteil über die absolute Genauigkeit der Resultate geben.

Salz	Spezifisches Gewicht	Verdünnung	Schichtendicke	Absorptionskoeffizient	Mittel
Kupferacetat	1,037 bei 10°	1 : 9	1 dm	0,0282	0,0298
		1 : 9	1	0,0288	
		1 : 19	2	0,0335	
		1 : 19	1	0,0259	
		1 : 39	1	0,0344	
Kupfersulfat[2])	1,192 bei 13,5°	1 : 9	1	0,0649	0,0658
		1 : 19	2	0,0633	
		1 : 19	1	0,0692	

[1]) A. Beer, Bestimmung der Absorption des roten Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **86**, 78—88 (1882).

[2]) Nach Kohlrausch [Wied. Ann. **6**, 1—51 (1879)] würde eine solche Lösung ca. 16% $CuSO_4$ enthalten.

Salz	Spezifisches Gewicht	Verdünnung	Schichtendicke	Absorptionskoeffizient	Mittel
Kupferchlorid [1])	1,531 bei 11°	1:47	1	0,0909	0,0900
		1:95	2	0,0923	
		1:95	1	0,0868	
Chromalaun	1,112 bei 13,5°	1: 8	1	0,1653	0,1692
		1: 8	1	0,1669	
		1:17	2	0,1602	
		1:17	2	0,1662	
		1:17	1	0,1704	
		1:17	1	0,1868	

Fünf Jahre später haben Bunsen und Roscoe [2]) bei ihren klassischen photochemischen Untersuchungen gelegentlich das Beersche Gesetz einer eingehenden Prüfung unterworfen. Dabei zeigten sie zuerst, dass die Absorption der einfallenden Lichtstärke proportional ist, wie die folgenden Zahlen beweisen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
J_0	13,52	13,20	12,85	13,51	7,21	8,34	12,39	12,84
J	3,63	3,63	3,79	3,79	2,11	2,44	3,69	3,69
J/J_0	0,267	0,275	0,295	0,281	0,293	0,293	0,298	0,287

Der Mittelwert ergibt sich zu 0,286; die grössten Abweichungen bieten die Versuche I, II und IV.

Zweitens haben sie gezeigt, dass das Verhältnis e : l, wo e „die Dichtigkeit der färbenden Substanz, d. h. die in der Wassereinheit enthaltene Menge Farbstoff, und l die durch die Längeneinheit der gefärbten Wassersäule durchgelassene Lichtmenge" sind, konstant bleibt.

Als absorbierendes Medium benutzten sie eine Lösung gewöhnlicher roter Tinte. Die Tabelle enthält die Versuchsresultate.

---

[1]) Wohl eine gesättigte Lösung von 44—45% $CuCl_2$-Gehalt [cf. Reicher und Deventer, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 559—565 (1890)].

[2]) R. Bunsen und H. E. Roscoe, Photochemische Untersuchungen, 4. Abhandlung. Pogg. Ann. **101**, 235—363 (1857), auch Ostwalds Klassiker Nr. 38.

J_0.	J	b	h	l	e	e : l
7,41	4,28	0,578	11,8	0,04895	1,000	0,204
8,13	4,73	0,582	27,4	0,02123	0,4306	0,203
8,22	4,87	0,592	83,8	0,00707	0,1408	0,200

$\left(b = \frac{J}{J_0}\right.$. h = Länge der durchstrahlten Schicht in Millimeter$\left.\right)$.

Dass e : l nicht ganz konstant ist, wird dadurch erklärt, dass es unmöglich ist, die letzten Spuren im Wasser suspendierter fester Teile zu entfernen, durch welche, unabhängig von dem auslöschenden Farbstoff, etwas Licht verloren gehen muss".

Ferner haben sie den Begriff des Extinktionskoeffizienten eingeführt, welchen man definieren kann als den reziproken Wert derjenigen Dicke, durch welche das Licht gehen muss, um auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität geschwächt zu werden (Näheres im 2. Teil). Es folgt, dass, wenn das Beersche Gesetz richtig ist, sich der Extinktionskoeffizient der Konzentration gegenüber proportional verhält.

Kurz danach hat Hagen[1]) gefunden, dass das Gesetz auch für Krystalle gültig ist. Er gibt Zahlen nur für Kaliumferricyanid an, betont aber, dass er noch verschiedene andere Krystalle, z. B. Rauchtopas und Tourmalin, untersucht habe. In der Tabelle bedeutet D die Dicke des Krystalles, ausgedrückt in $^1/_5$ Pariser Linien als Einheit, während μ folgendermassen definiert wird: „Ist die eindringende Lichtmenge J und, nachdem sie die Dicke 1 einer Substanz durchstrahlt hat, $J\mu$, so wird sie nach der Durchstrahlung der Dicke D geworden sein $J\mu^D$."

D	17,4	7,05	2,1	
μ	1,194	1,191	1,199	Mittel 1,195

Zöllner[2]) stellte sich bei Gelegenheit seiner Arbeit über den Einfluss von verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Intensität der von

[1]) O. Hagen, Ueber die Absorption des Lichtes in Krystallen. Pogg. Ann. **106**, 33—55 (1859). Auch Ann. chim. phys. (3) **56**, 367—372 (1859).

[2]) F. Zöllner, Photometrische Untersuchungen. Pogg. Ann. **109**, 244—275 (1860). Zöllner verweist hier auf eine Stelle in Lamberts Photometria, die aber leider in der deutschen Ausgabe (Klassiker 32) fehlt. Die betreffende Stelle, Pars VII, Kap. 1, § 1168, soll mit unserem Thema etwas zu thun haben.

einem glühenden Draht ausgesandten Lichtmenge, eine graue, aber durchweg klare Lösung einer Mischung von Kupfer-, Kobalt- und Nickelsulfaten dar[1]) und bewies, dass in diesem Falle das Gesetz auch seine Gültigkeit hatte. In der Tabelle bedeuten L die Volumina der konzentrierten Lösungen, W die Volumina des zugesetzten Wassers und Q „die Quotienten je zweier aufeinander folgender Werte des Verhältnisses der durchgegangenen Lichtmenge".

L	1	2	3	4	5	
W	9	8	7	6	5	
Q		1,095	1,107	1,091	1,108	Mittel 1,100

Die nächste Arbeit, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, ist im Jahre 1865 erschienen und stammt von Melde[2]). Derselbe hatte Lösungen von je 0,05 g Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure in 120 ccm Alkohol (90 %) hergestellt und von jeder 5 ccm für die Versuche verwandt. Als Lichtquelle diente ihm die Sonne, deren Licht erst durch ein ölgetränktes Papier gesandt wurde. Er fügt seiner Abhandlung den folgenden Schlusssatz zu: „Geht man von einer bestimmten Dicke einer Flüssigkeitsschicht und einer bestimmten Verdünnung aus, so ist es mit Rücksicht auf den Verlauf der Absorptionserscheinungen ganz einerlei, ob man in einem bestimmten Verhältnis die Verdünnung vergrössert, oder in demselben Verhältnis bei unveränderter Konzentration die Dicke der Schicht verringert." Er gelangte demnach zu einer vollkommenen Bestätigung des Beerschen Gesetzes.

Eine fünf Jahre später erschienene Arbeit von Glan[3]) enthält auch vieles von Interesse. Vor allen Dingen ist zu bemerken, dass er das Auffinden des Beerschen Gesetzes nicht Beer, sondern Bunsen zuschreibt, und man bekommt fast den Eindruck, als ob ihm die Beersche Arbeit ganz unbekannt geblieben wäre.

Seine eigenen Versuche hat er mit rotem Licht angestellt; er verfuhr in der Weise, dass er erst den Schwächungskoeffizienten des Lösungsmittels und darauf den der Lösung bestimmte, und diese dann mit dem berechneten Wert verglich. Unter Schwächungskoeffizient ist zu verstehen, „die Intensität des durchgelassenen Lichtes, wenn die des auffallenden gleich eins ist". Die Berechnung geschah in

---

[1]) Betreffs dieser farblosen Mischung siehe F. Field, On the neutralisation of colour in the mixtures of the solutions of certain salts. Phil. Mag. (IV) **21**, 435—438 (1861).

[2]) F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes bei farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **126**, 264—285 (1865).

[3]) P. Glan, Ueber die Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. **141**, 58—83 (1890).

folgender Weise. „Seien 2n die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes, die ein Lichtstrahl bei Durchstrahlung einer Schicht der Lösung von 1 cm Dicke trifft, m die Anzahl der auf diesem Wege getroffenen Moleküle des Lösungsmittels, ferner k_1 und k_2 die Schwächungskoeffizienten eines Moleküls der betreffenden Körper, so ist der gefundene Wert des Schwächungskoeffizienten, auf 1 cm als Längeneinheit bezogen, gegeben durch die Gleichung"

$$K_1 = k_1^{2n} k_2^{m}.$$

Für eine Lösung, deren Konzentration im Verhältnis 1 : a vermindert ist, haben wir

$$K_2 = \sqrt[2n]{k_1^{a}}\, k_2^{m}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{K_1}{k_2^{m}} = k_1^{2n} = \left[\frac{K_2}{k_2^{m}}\right]^{a}$$

oder

$$K_2 = \sqrt[a]{K_1 k_2^{m(a-1)}}.$$

Aus den Beobachtungen am reinen Lösungsmittel wäre demnach der Wert von k_2^{m} leicht zu finden.

Er ist für Wasser $= 0{,}9988$,
„ Alkohol $= 0{,}9915$,
„ Schwefelkohlenstoff $= 0{,}9745$.

Untersucht wurden Lösungen von Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, sowie wässrige Lösungen von Kochsalz, Kaliumbichromat und Kupfersulfat. Als Resultat ergab sich, dass der beobachtete Wert von K_2 stets grösser ausfiel, als er es nach der Berechnung sein sollte.

In einer späteren Arbeit [1]) hat Glan die ganzen Versuche wiederholt, da er die Richtigkeit der oben erwähnten Resultate bezweifelte. Die angewandte Methode war eine viel genauere und einwandsfreiere; es wurde in der Weise verfahren, dass zunächst die Koeffizienten für die Lösung und das Lösungsmittel getrennt bestimmt, diese danach zusammengemischt und der Koeffizient wieder gemessen wurde. Ferner hat Glan eine Korrektion für die durch die Kapillarität über das Niveau an den Gefässwänden emporgehobene Flüssigkeit angebracht. Folgende Tabelle gibt die Hauptversuchsergebnisse wieder; man erkennt, dass die Abweichungen zwischen den Werten der Schwächungs-

[1]) P. Glan, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbierten Lichtes. Wied. **3**, 54—82 (1878).

koeffizienten für verschiedene Konzentrationen wohl gut eine Erklärung durch Versuchsfehler finden können, denn sie sind in den meisten Fällen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze. Man muss daher aus Glans Arbeiten schliessen, dass er die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes weder bestätigte noch entkräftete. In der Tabelle sind λ die Wellenlängen der untersuchten Stellen des Spektrums, a und a_1 die Schwächungskoeffizienten vor, resp. nach der Mischung und V die Verdünnung.

λ	a	a_1	$a - a_1$	V
		$CuSO_4$		
674	0,077	0,073	+ 0,004	1 : 7
659	0,155	0,150	+ 0,005	1 : 7
626	0,336	0,330	+ 0,006	1 : 5
557	0,449	0,441	+ 0,008	1 : 3
557	0,510	0,507	+ 0,003	1 : 7
525	0,822	0,819	+ 0,003	1 : 3
525	0,848	0,854	— 0,006	1 : 7
		$K_2Cr_2O_7$		
557	0,859	0,869	— 0,010	1 : 6
557	0,844	0,845	— 0,001	1 : 11
529	0,076	0,080	— 0,004	1 : 7
		Jod in absolutem Alkohol		
657	0,627	0,638	— 0,011	1 : 7
527	0,168	0,183	— 0,015	1 : 7
527	0,158	0,168	— 0,010	1 : 7
527	0,090	0,093	— 0,003	1 : 7
		Jod in CS_2		
657	0,090	0,089	+ 0,001	1 : 4
607	0,0074	0,0077	— 0,0003	1 : 4

Auch Settegast[1]) hat eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die zu demselben Schluss wie die erste Glansche Arbeit führten.

[1]) H. Settegast, Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Wied. Ann. 7. 242—271 (1879).

Es wurde hier der Ausdruck Absorptionsverhältnis gebraucht, von dem schon im zweiten Teil dieser Abhandlung die Rede war.

Eine kleine Bemerkung möge hier zugefügt werden. Vierordt nannte das Verhältnis von Konzentration zum Extinktionskoeffizienten zuerst den Absorptionskoeffizienten, aber „zur Vermeidung von Missverständnissen" hat er kurz danach die Bezeichnung „Absorptionsverhältnis" dafür gewählt. Wenn das Beersche Gesetz richtig ist, so muss dieses Verhältnis konstant bleiben. Vierordt[1]) hat nun untersucht, ob dies wirklich der Fall sei, und fand, dass es nicht immer konstant bleibt, sondern dass es in manchen Fällen aus einem konstanten und einem der Konzentration proportionalen Teil zusammengesetzt ist. Bei einer Lösung von Chromalaun war das Absorptionsverhältnis, ausser im violetten Teil des Spektrums, konstant. Die Zahlen, auf die sich dieser Schluss bezieht, sind z. B. wie folgt.

Konzentration in Gramm pro cc	Extinktionskoeffizient (ε)	Absorptionsverhältnis (A)
0,07176	1,30103	0,05575
0,03588	0,6420	0,05588
0,01794	0,3340	0,05364
0,00897	0,1675	0,05354

Ein jetziger Beobachter würde wohl kaum behaupten, dass die Werte von A konstant seien, doch gibt Vierordt einige Kurven für verschiedene Spektralgebiete an, die das Verhältnis von Konzentration zur übrigbleibenden Lichtstärke (wovon ε der negative Logarithmus ist) ausdrücken und die alle gerade Linien bilden.

Nun hat sich auf der Annahme, dass das Beersche Gesetz gültig sei, eine Kolorimetrie begründen lassen[2]). Durch Vergleichung der Farben verschiedener Lösungen derselben Substanz mittelst optischer, dafür geeigneter Apparate — Kolorimeter genannt — kann man, wenn der Gehalt der einen Lösung bekannt ist, den Gehalt der anderen berechnen. Als Beispiele der Anwendung mögen dienen die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des Wassers, die Bestimmung von

[1]) K. Vierordt, Zur quantitativen Spektralanalyse. Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 34—38 (1872).

[2]) Siehe G. und H. Krüss, Kolorimetrie u. s. w. p. 3—63 (1891).

minimalen Kupfermengen mittelst Ferrocyanid u. s. w. Die angewandten Methoden wurden durch Einführung der Polarisationskolorimeter wesentlich verbessert, aber es gab viele Fälle, wo dieses einfache Verfahren, unter Anwendung von nicht homogenem Lichte, ganz im Stiche liess. Es wurde deshalb die quantitative Spektralanalyse[1]) eingeführt, wobei nur dieselben Spektralgebiete verglichen werden. Auf die praktische Ausführung der Methoden wollen wir nicht näher eingehen, denn sie ist in den Schriften von Vierordt und Krüss sorgfältig behandelt worden. Bemerkt mag aber sein, dass bei der einfachen Kolorimetrie die Genauigkeit der Methode stetig von blau nach rot gefärbten Lösungen abnimmt, was wohl auf die Empfindlichkeit des Auges zurückzuführen ist[2]).

Die Versuchsfehler steigen von 0,18 % bis 0,84 %, und die berechnete Konzentration ist fast immer grösser als sie sein sollte[3]). Diesen Mangel an Uebereinstimmung führte Krüss, wie schon bemerkt, auf eine vermutliche Dissociation zurück, was auch zweifellos richtig war.

Bei der quantitativen Spektralanalyse ist im Gegensatz zur einfachen Kolorimetrie die Frage nach der Konstanz des Absorptionsverhältnisses von grösserer Bedeutung. Vierordt setzte das bei seinen klassischen Untersuchungen voraus, und gab deshalb in seinen Versuchsdaten die Beobachtungen meist nur für eine Lösung der betreffenden Substanz an. Nach der Formel $c = A\varepsilon$ ist es demnach sofort möglich, aus dem Extinktionskoeffizienten die Konzentration zu berechnen. Der Wert von A wird ein für allemal aus einer Lösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

In manchen Fällen jedoch hat Vierordt die Resultate der Beobachtungen an Lösungen von verschiedenen Konzentrationen angegeben, und diese wollen wir nun kurz besprechen, da sie für uns eine spezielle Bedeutung haben.

Für das Eisenrhodanid[4]) erhielt er folgende Zahlen für ein Spektralgebiet zwischen den Linien D und E des Sonnenspektrums.

---

[1]) Siehe K. Vierordt, Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung u. s. w. (1873).

[2]) Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **1**, 599—603 (1900).

[3]) Krüss, loc. cit. p. 42—43.

[4]) loc. cit. p. 64.

Gehalt in mg pro 1 cc.	ε	A
0,74375	1,1549	0,0006439
0,371875	0,5867	0,0006338
0,185937	0,2790	0,0006664
0,092968	0,1290	0,0007206

Der Mittelwert von A ist 0,0006661 (Vierordt selbst gab 0,00064874!?).

Es wachsen hier die Absorptionsverhältnisse mit der Verdünnung. Aus der Theorie (S. 18) könnte man das Entgegengesetzte schliessen, doch wird hier die Farbe nicht durch das Ion, sondern durch das Molekül selbst bedingt (S. 22). Wir kommen hierauf noch zurück.

Beim Kaliumbichromat[1]) haben wir folgende Zahlen (zwischen E und F):

0,0025 g	0,8297	0,003013
0,00125	0,4248	0,002966
0,000625	0,2159	0,002894
0,0003125	0,1079	0,002896

Für Kaliumchromat[2]):

2,25625 mg	1,1675	0,001932
1,12812	0,5767	0,001956
0,56406	0,2924	0,001929
0,28203	0,1549	0,001820

Beide Fälle sind mit der Theorie in Uebereinstimmung, doch sind bei dem Chromat die Zahlen etwas schwankend.

Ueber den Chromalaun haben wir schon oben berichtet, doch sollen hier noch einige weitere Zahlen[3]) angeführt werden, aus denen ersichtlich sein wird, dass der Wechsel des Wertes des Absorptionsverhältnisses keine Regelmässigkeit zu zeigen scheint, und daher die Werte als konstant angenommen worden sind.

---

[1]) loc. cit. p. 88.
[2]) loc. cit. p. 92.
[3]) loc. cit. p. 97.

Gehalt	ε	A
0,071760 g	1,572	0,04565
0,062790	1,396	0,04627
0,053820	1,1805	0,04507
0,03588	0,7917	0,04521
0,02691	0,5817	0,04626
0,01794	0,3915	0,04583
0,00897	0,1938	0,04629
0,004485	0,1029	0,04359

Was die Messungen an dem übermangansauren Kalium [1]) betrifft, so sind dieselben nach den Angaben von Krüss [2]) falsch. Sie brauchen deshalb nicht angeführt zu werden. Es bleibt endlich noch das Fuchsin übrig [3]). Vierordt fand, dass hier A genau konstant blieb; die angewandten Lösungen waren schon sehr verdünnt. Für die sensibelste Region des Spektrums, d. h. zwischen D und E, sind folgende Zahlen erhalten worden.

Gehalt	ε	A
0,01449 mg	1,8281	0,0007926
0,007246	0,9281	0,0007807
0,003623	0,4710	0,0007692
0,001812	0,2441	0,0007423 (?)
0,0009058	0,1188	0,0007624
0,0004529	0,0591	0,0007663

Die Werte von A schwanken sehr, doch scheint es, als ob ein Wechsel in dem der Theorie entsprechenden Sinne vorhanden wäre. Bei solchen geringen Konzentrationen werden natürlich die Messungen ziemlich unsicher wegen der störenden Einflüsse, die dann hervortreten und von denen weiter unten die Rede sein wird.

Vierordt führt in der genannten Schrift noch Beobachtungen über verschiedene Farbstoffe an, die wir aber nicht zu berücksichtigen brauchen, da der Einfluss, welchen die Konzentration auf den Extinktionskoeffizienten ausübt, nicht angegeben wird.

[1]) loc. cit. p. 100.
[2]) Siehe weiter unten.
[3]) loc. cit. p. 102—110.

Krüss[1]) teilt mit, er hätte einige der Vierordtschen Versuche wiederholen lassen und dabei gefunden, dass die so erhaltenen Werte mit denen von Vierordt nicht immer übereinstimmten. Für Lösungen von $KMnO_4$, Hämoglobin u. a. ist dies jedenfalls der Fall.

Settegast[2]) fand auch, dass für K_2CrO_4 und K_2CrO_7 das Absorptionsverhältnis nicht konstant ist. Folgende Zahlen beweisen dies.

K_2CrO_4		
Gehalt an CrO_3	ε	A
0,05012	0,73283	0,06840
0,040096	0,58671	0,06834
0,030072	0,43771	0,06870
0,020048	0,29073	0,06896
0,010024	0,14328	0,06996
0,0066802	0,09367	0,07131
	$K_2Cr_2O_7$	
0,002506	0,73409	0,003430
0,0020048	0,57349	0,003495
0,0013360	0,37883	0,003527
0,0010024	0,28150	0,003560
0,0005012	0,13907	0,003604
0,00040096	0,10791	0,003720

Die Aenderung der A-Werte zeigt gerade den entgegengesetzten Verlauf wie bei Vierordt, und wie wir sie nach der Theorie erwarten würden. Die Erklärung für diese Anomalie lieferte Knoblauch[3]).

Bei einer Lösung von Diphenylamin in H_2SO_4 unter Zusatz von verschiedenen Mengen HNO_3 zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Beim Uranoxydulsulfat schwankten die Zahlen zu sehr, als dass man eine Regelmässigkeit mit Sicherheit konstatieren konnte.

Sehr sorgfältige Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen einiger Cyaninlösungen hat O. Hesse[4]) angestellt. Es ergab

[1]) Kolorimetrie p. 148.

[2]) loc. cit.

[3]) Siehe weiter unten p. 42.

[4]) O. Hesse, Untersuchungen über das Dispersionsgesetz. Wied. Ann. **11**, 871—907 (1880).

sich dabei, dass die Konstanz des Absorptionsverhältnisses durch seine „bis jetzt angeführten Untersuchungen in der wünschenswerten Strenge nicht bestätigt" wurde. Die Versuche wurden wiederholt und statt des gewöhnlichen Extinktionskoeffizienten ein „theoretischer oder Cauchyscher" Koeffizient als Vergleichsmittel benutzt. Dieser unterscheidet sich von jenem prinzipiell dadurch, dass der Einfluss der Wellenlänge mit in Betracht gezogen ist (siehe den mathematischen Teil dieser Abhandlung). Durch exaktere Arbeit und unter Benutzung dieses neuen Koeffizienten fand Hesse jetzt eine vollkommene Bestätigung des Beerschen Gesetzes. „Nur in den vom Absorptionsstreifen entfernten Enden des Spektrums" werden die Werte des Absorptionsverhältnisses grösser als der konstante Wert.

Im folgenden Jahre wurden auf diesem Gebiet, und zwar mit Lösungen von Cyanin in Alkohol und von $KMnO_4$ in Wasser, noch eine Anzahl von Versuchen von Pulfrich[1]) angestellt. Er schloss aus denselben auf eine vollkommene Bestätigung des Gesetzes, aber aus seinen Zahlenangaben würde man kaum wagen dürfen, dies ohne weiteres zu behaupten, es müssten denn die Versuchsfehler schon sehr gross gewesen sein. Diese Vermutung scheint besonders bei den Versuchen am $KMnO_4$ zuzutreffen. Die Konzentrationen waren nämlich im Verhältnis von 5 zu 1; die Quotienten je zweier Extinktionskoeffizienten müssten daher auch dasselbe Verhältnis geben. Die Werte schwanken aber zwischen 4,42 und 6,66, mit einem Mittelwert von 5,39. Eine glänzende Bestätigung des Gesetzes ist wohl kaum durch diese Versuche geliefert worden.

Ueber die Konstanz des Absorptionsverhältnisses berichten ferner Ketteler und Pulfrich[2]). Wieder mit einer alkoholischen Cyaninlösung arbeitend, fanden sie, „dass die Extinktionskoeffizienten einer Farbstofflösung sehr genau dem Farbstoffgehalt proportional sind". Die Zahlen, die konstant sein sollten, sind 2,034, 1,997, 2,005, 1,975, also jedenfalls besser als die oben angeführten Pulfrichschen.

Eine Bestätigung des Beerschen Gesetzes glaubte Sabatier[3]) geliefert zu haben. Für K_2CrO_4-Lösung fand er aber, dass „l'ab-

---

[1]) C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien. Wied. Ann. **14**, 177—218 (1881).

[2]) E. Ketteler und C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen. Wied. Ann. **15**, 337—378 (1882).

[3]) P. Sabatier, Spectres d'absorption des chromates alcalins et de l'acide chromique. Compt. rend. **103**, 49—52 (1886).

sorption exercée par les solutions étendues est un peu plus grande, ce qui accuse une très faible dissociation par la dilution en potasse et bichromate". Er meinte demnach, dass, obgleich das Gesetz scheinbar nicht mit den Versuchen im Einklang sei, dies doch durch einen chemischen, in der Lösung stattfindenden Vorgang eine genügende Erklärung findet eine — auch wohl zutreffende Annahme.

Wir haben jetzt unsere Aufgabe bis etwa zur Zeit, wo Arrhenius die Dissociationstheorie präzisierte, verfolgt; bevor wir jedoch diesen Gedankengang verlassen, mögen noch einige Arbeiten von Walter, Knoblauch, Marshall und v. Noorden kurz zur Besprechung gelangen. Die Versuche der beiden letztgenannten Forscher befinden sich in Krüss' „Kolorimetrie" S. 209 und 211 angegeben. C. v. Noorden untersuchte eine Lösung von Oxyhämoglobin, woraus „ersichtlich ist, wie mit zunehmender Verdünnung der Lösung sich eine fortschreitende, wenn auch langsame Dissociation des Oxyhämoglobins bemerkbar macht, indem die Werte für A mit abnehmender Konzentration gleichfalls abnehmen". Zu genau demselben Resultat gelangte auch J. Marshall, der mit einer Lösung von Kohlenoxydhämoglobin arbeitete. Hüfner[1]) hat diese Versuche wiederholt, konnte aber die obigen Schlussfolgerungen nicht bestätigen. Er fand für Chromalaun, sowie die beiden oben angeführten Verbindungen, dass A konstant blieb. Seine Versuche scheinen aber nicht sehr exakt gewesen zu sein, denn die Werte von A schwankten sehr.

Walter[2]) behauptete, dass bei fluoreszierenden Substanzen Beers Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen gültig sei, und meinte, dass man seine Versuchsergebnisse dadurch erklären könnte, dass in den konzentrierten Lösungen Molekulargruppen[3]) vorhanden seien, die bei fortschreitender Verdünnung in Einzelmoleküle gespalten werden. Böhlendorff[4]) hat die Arbeitsmethode und Schlussfolgerungen Walters kritisiert und gezeigt, dass die Annahme von Molekulargruppen nicht richtig sei, sondern dass die beobachteten Thatsachen „sich durch rein physiologische Faktoren erklären lassen, welche bei

---

[1]) G. Hüfner, Ueber die Dissociation des Oxyhämoglobins. Zeitschr. phys. Chem. **11**, 794—804 (1893).

[2]) B. Walter, Wied. Ann. **34**, 316—326 (1888); **36**, 502—518 u. 518—532 (1889); **38**, 107—118 (1889).

[3]) Aus Versuchen an Cr- und Co-Salze wurde A. Etard zu einer ähnlichen Annahme geführt, die aber nicht notwendig ist (Compt. rend. **120**, 1057—1060 [1895]).

[4]) W. Böhlendorff, Wied. **43**, 784—789 (1891).

seiner Beobachtungsmethode eine wesentliche Rolle spielen". Es handelte sich daher mehr um die Eigenschaften des Auges als um physikalische Annahmen. Die beiden Forscher haben sich gegenseitig ausgesprochen, und Böhlendorff ging siegreich aus dem Wortkampf hervor [1]).

Knoblauch [2]) fand, dass „das Beersche Absorptionsgesetz für Lösungen mancher Salze innerhalb sehr weiter Konzentrationsintervalle Gültigkeit besitzt; es zeigte sich bestätigt, selbst wenn der dem Salzgehalt der Lösung entsprechende Gasdruck von $^1/_{3\,800\,000}$ Atm. bis zu 25 Atm. anstieg. . . . Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetze sind auf chemische oder physikalische Aenderung des Lösungsmittels zurückzuführen." Knoblauch untersuchte die Spektren einer grossen Zahl von Lösungen sehr verschiedener Konzentrationen und sorgte immer dafür, dass das Produkt cx, in dem c die Konzentration und x die Schichtdicke bedeuten, denselben Wert behielt. Unter dieser Voraussetzung fand er, dass die so erhaltenen Spektren sich gegeneinander völlig gleich zeigten, woraus er die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes schloss und demgemäss die Theorie von Arrhenius als nicht auf die Lichtabsorption anwendbar bezeichnete. Dieser Schluss beruht jedoch auf einem Irrtum, wie Ostwald in seinem Referat über diese Arbeit hervorgehoben hat. Wir kommen hierauf später zurück.

Damit wären die bisherigen Arbeiten über das Beersche Gesetz wohl ziemlich alle besprochen. Wir haben gesehen, dass im allgemeinen das Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen gültig sein kann, obwohl viele Forscher den Beweis zu liefern geglaubt haben, dass es noch zwischen sehr weiten Grenzen gültig ist. Das Versuchsmaterial ist in vielen Fällen unbefriedigend und in noch anderen Fällen ist eigentlich gerade das Gegenteil bewiesen worden [3]).

Um nun noch zu sehen, wie die Absorptionserscheinungen mit der Dissociationstheorie zusammenhängen, müssen wir untersuchen, wie sich die verschiedenen Salze eines gefärbten Ions mit anderen Ionen in der Lösung verhalten und wie sich die Absorption mit dem Verdünnungsgrad ändert. Die Besprechung der zahlreichen Arbeiten soll

---

[1]) B. Walter, Wied. Ann. **45**, 189—190 (1892), und auch E. Wiedemann, ebenda **46**, 160—161 (1892).

[2]) O. Knoblauch, Absorptionsspektralanalyse sehr verdünnten Lösungen, Wied. Ann. **43**, 738—783 (1891).

[3]) Siehe die Zusammenfassung im achten Teil.

den Gegenstand des nächsten Teiles bilden, und es wird interessant sein, die Meinungsverschiedenheiten der Autoren zu verfolgen.

b) Die Dissociationstheorie.

Es wird sich wohl empfehlen, einige der älteren Arbeiten kurz anzuführen, ohne auf die experimentellen Thatsachen näher einzugehen; denn es wird sich kaum lohnen, eine ganze Reihe von Spektren verschiedener Verbindungen, die auch in vielen Fällen sicher ganz wertlos sind, zu besprechen. Deshalb sollen nur die Schlussfolgerungen angegeben werden.

Die erste Arbeit rührt wohl von Gladstone[1]) aus dem Jahre 1857 her. Er untersuchte die Lösungen der Chromate von Na, Cu, Ni, Fe, U und Cr, der Permanganate von K und U, der Bromide, Chloride und Jodide von Fe, Ni, Co, Au, Pt, Cu, Pd, und auch Doppelsalze, wie z. B. $KPdBr_4$.

Bei den Chromaten konnte das charakteristische Absorptionsspektrum der Chromsäure in allen Fällen nachgewiesen werden. Bei den Cu-, Ni- und Fe-Verbindungen trat noch die Absorption des Metalles hinzu. Das Chromiumchromat verhielt sich etwas eigentümlich. Die Bromide sollten alle dieselbe Absorption wie das Bromwasser zeigen, doch ist diese Beobachtung wohl auf einen Irrtum zurückzuführen, denn das Br-Ion, um welches es sich in den Salzlösungen handelt, ist farblos, während bei dem Bromwasser die Farbe sicher von den undissociierten Brommolekülen herrührt.

Ausserdem meinte Gladstone, dass das Doppelchlorid von Cu und Pt ein Spektrum liefert, welches sich als die Summe der Spektren der Konstituenten auffassen lässt. Diese Behauptung ist wohl ebenfalls unberechtigt, da hier das Cl-Ion, wie vorher das Br-Ion, farblos ist.

Das Ferriferrocyanid liess das Blau durch, während Fe''' und Ferrocyanide es absorbierten. Dies ist bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht weiter merkwürdig, denn das Ferriferrocyanid enthält jedenfalls ein sehr komplexes Ion.

Gladstone schliesst die Abhandlung mit den Worten: „When an acid and a base combine, each of which has a different influence on the rays of light, a solution of the resulting salt will transmit

---

[1]) J. H. Gladstone, On the colour of salts in solution each constituent of which is coloured. Phil. Mag. (IV) **14**, 418—423 (1857).

only those rays which are not absorbed by either, or, in other words, which are transmitted by both." Diese Regel sollte nur als erste Annäherung aufgefasst werden und nicht allgemein gültig sein.

Die Beobachtungen an den Chromaten glaubte Soret[1]) (1878) bestätigen zu können. Er fand, dass die Bichromate von K und NH_4, sowie die Chromate von K, NH_4 und Na alle dasselbe Spektrum liefern wie Chromsäure, doch kann das wohl nicht richtig gewesen sein.

Im Jahre 1866 hat Oeffinger[2]) eine Reihe Uransalze von beiden Oxydationsstufen untersucht und gefunden, dass hinsichtlich der Absorptionsstreifen in keinem Falle eine volle Uebereinstimmung zwischen den Salzen vorhanden war. Sie unterschieden sich von einander (natürlich Oxydul- und Oxydsalze je für sich) erstens durch die Lage, zweitens durch die Anzahl und drittens durch die Intensität der Streifen, obwohl die letzteren bei den Uranoxydulsalzen keinen sehr grossen Unterschied zeigten.

Morton und Bolton[3]) haben sich auch mit Uransalzen beschäftigt. Die von ihnen an etwa 70 Salzen gefundenen Resultate stimmen im grossen Ganzen mit denen von Oeffinger überein. Sie konnten keine zwei Salze finden, die dasselbe Absorptionsspektrum zeigten[4]).

Was im übrigen die Uransalze anbetrifft, so möge bemerkt sein, dass sie der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen sind, doch mit stets verschiedenen Resultaten. So fanden z. B. Russel und Lapraik[5]), dass ihr Spektrum von dem negativen Ion fast, aber nicht ganz unabhängig sei, während Knoblauch ganz andere Ergebnisse erhielt. Wir kommen auf diese Arbeit noch zurück.

Die Chromsalze sind von Erhard[6]) und später von Knoblauch und Lapraik untersucht worden. Erhard fand, dass Kalium- und Ammoniumchromalaun fast das gleiche Spektrum und zwar das-

[1]) Siehe A. Schuster, Brit. Assoc. Report for 1882, p. 127—138.

[2]) H. Oeffinger, Ueber die Lichtabsorption der Uransalze. Dissertation Tübingen, 1866.

[3]) H. Morton und H. C. Bolton, Fluorescence and Absorptionsspectra of Uraniumsalts. C. N. 28, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268 (1873).

[4]) Die Doppelacetate ausgenommen. Sie sind durch Auflösen in ihre Komponente gespalten.

[5]) W. J. Russell and W. Lapraik, On the absorptionsspectra of uraniumsalts. Brit. Assoc. Report 1886, p. 576—577.

[6]) Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Dissertation, Freiberg (1875).

jenige des Chromsulfats besassen. Dagegen wichen Chromchlorid und -nitrat davon ab, wenngleich sie ihm wohl ähnlich waren. Das Oxalsäurechromoxydkalium zeigte dagegen ein ganz anderes Spektrum, was man erwarten muss, denn wir wissen jetzt, dass es kein Chromion enthält, sondern einen Komplex von der Zusammensetzung $Cr(C_2O_4)_3'''$. Knoblauchs Arbeit[1]) gelangt weiter unten zur ausführlichen Besprechung. Die von Lapraik[2]) erhaltenen Resultate können folgendermassen kurz zusammengefasst werden.

Untersucht wurden die Chromdoppeloxalate, das Chromoxalat selbst, sowie eine Reihe organischer Chromsalze. Die Absorptionsspektren der untersuchten Salze von der Formel $M_6'Cr_2 6(C_2O_4)$ waren stets dieselben. Das Chromoxalat dagegen lieferte, wie zu erwarten war, ein anderes Spektrum. Die Lösungen von $Cr(OH)_3$ in verschiedenen Fettsäuren zeigten fast immer ein sehr ähnliches Spektrum. Man sieht, dass Lapraiks Resultate eigentlich eine sehr gute Bestätigung der Dissociationstheorie bilden, obgleich er selbst hiervon nichts bemerkt hat.

Ueber Kobaltsalze hat hauptsächlich Russel[3]) viel gearbeitet, doch haben sich scheinbar keine ausgesprochenen Regelmässigkeiten bei denselben ergeben. Uebrigens sind auch die Kobaltsalze in ihrer Zusammensetzung etwas eigentümlich, sie haben, wie es scheint, eine grosse Neigung, Komplexe zu bilden[4]).

Interessant ist eine Abhandlung von Landauer[5]) über die Safraninsalze. Es zeigte sich, dass die Salze von Safranin mit SO_4, NO_3, Cl, Oxalat-, Tartrat- und Pikrat-Radikalen dasselbe Spektrum hatten. Dieses Verhalten findet leicht eine Erklärung, denn das Safranin ist eine ausserordentlich starke Base, d. h. stark dissociiert. Sie wird durch KOH nicht gefällt. Es existieren in den Lösungen schon sehr viel Ionen, die die Lichtabsorption verursachen.

---

[1]) Die Arbeiten von Erhard und Oeffinger sind nur als Dissertationen erschienen und waren mir nicht zugänglich. Herr Prof. Dr. O. Knoblauch hat mir freundlichst seine Referate über jene Abhandlungen überreicht, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte (G. R.).

[2]) W. Lapraik, Ueber die Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen. Journ. prakt. Chem. **47**, 305—342 (1893).

[3]) Siehe z. B. W. J. Russell, On the Absorptionspectra of Cobaltsalts. Proc. Roy Soc. **32**, 258—272 (1881).

[4]) Diesbezüglich siehe weiter unten bei Donnan, Basselt und Fox.

[5]) J. Landauer, Zur Kenntnis der Absorptionsspektra. Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1772 (1898).

Moser[1]) hatte einen Satz aufgestellt, nach dem jeder Körper sein eigenes spezifisches Spektrum liefert und das Spektrum einer Verbindung nicht als die Summe der Spektren der Konstituenten aufzufassen sei. Die Richtigkeit dieses Satzes ist von H. W. Vogel bestritten worden. Es scheint aber, dass die ganze Polemik auf einem Missverständnis beruhte.

Angefügt mögen noch einige Worte über die seltenen Erden werden. Es würde viel zu weit führen, nur einige der zahlreichen Abhandlungen über das Verhalten ihrer verschiedenen Spektren durch Verdünnung u. s. w. anzuführen, und es muss deshalb auf die Litteraturangaben in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie verwiesen werden. Es sind bei diesen Untersuchungen in vielen Fällen keine einheitlichen Substanzen verwendet worden und deshalb sind die gewonnenen Resultate oft wertlos.

Als Beispiele können angeführt werden, dass Lippich[2]) eine Verschiebung der Streifen durch Verdünnung in einer Lösung von Didymnitrat konstatierte. Bunsen[3]) hatte schon früher dasselbe beobachtet und ausserdem, dass die Salzsäure-, Schwefelsäure- und Essigsäuresalze nicht dasselbe Spektrum lieferten, dass aber doch scheinbar Regelmässigkeiten vorhanden waren[4]).

Settegast[5]) fand, dass $K_2Cr_2O_7$ dasselbe Spektrum wie Chromsäure lieferte, was auch Sabatier[6]) bestätigen konnte. Das K_2CrO_4 dagegen zeigte sich ganz anders in seinem Einfluss auf die Absorption. Settegast fand auch, dass der Absorptionskoeffizient berechnet für CrO_3 in K_2CrO_4 grösser war als der in $K_2Cr_2O_7$, und dieser wiederum grösser als der Koeffizient für eine Lösung von CrO_3. Eine Erklärung für dieses Verhalten fand Knoblauch darin, dass er die folgenden hydrolytischen Zersetzungen annahm:

$$\text{I.}\quad 2K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2KOH,$$
$$\text{II.}\quad K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + H_2CrO_4.$$

[1]) J. Moser, Die Spektren der chemischen Verbindungen. Pogg. **160**, 177—199 (1877).

[2]) F. Lippich, Ueber die Lichtabsorption in Flüssigkeiten. Zeitschr. anal. Chem. **15**, 434 (1876).

[3]) R. Bunsen, Ueber die Erscheinung beim Absorptionsspektrum des Didyms. Pogg. Ann. **128**, 100—108 (1866).

[4]) Siehe hierüber A. Schuster, loc. cit.

[5]) loc. cit.

[6]) loc. cit.

Dass eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ Chromsäure enthält, geht auch aus den Messungen von Walden[1]) hervor, wie dies von Ostwald gezeigt wurde[2]). Man muss aber auch den Schluss ziehen, dass das Ion der Chromsäure nicht CrO_4'', sondern Cr_2O_7'' ist. Die Gründe hierfür sind folgende. Erstens muss das Ion CrO_4'' schwach sein, denn eine Lösung von K_2CrO_4 reagiert stark alkalisch. Eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ reagiert sauer und hat auch dieselbe Farbe wie eine Lösung von CrO_3. Zweitens ist die Lösung von CrO_3 ein guter Leiter der Elektrizität, welche Thatsache zusammen mit den Beobachtungen an Gefrierpunktserniedrigungen auch ein Beweis für die Annahme des Ions Cr_2O_7'' ist. Demnach wäre die zweite Gleichung oben vielleicht besser so zu schreiben:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2O = 2KOH + H_2Cr_2O_7.$$

In allen Fällen, in denen es sich um eine Hydrolyse handelt und keiner von den entstandenen Körpern ausgefällt wird, muss sich immer ein Gleichgewicht einstellen, was man durch das Zeichen $\rightleftarrows$ auszudrücken pflegt. Auch wenn einer der entstandenen Körper unlöslich ist, kann ein Gleichgewicht eintreten und das durch die Hydrolyse entstehende, unter gewöhnlichen Bedingungen unlösliche Produkt bleibt im kolloidalen Zustand in der Lösung. Selbst wenn es ausfällt, wie z. B. beim $Zn(OH)_2$ aus $ZnCl_2$-Lösung, tritt ein Gleichgewicht ein, und es ist eine allgemeine Regel, dass alle Reaktionen nur ein Gleichgewicht darstellen, welches aber in einigen Fällen so zu Ungunsten der einen Seite der Gleichung liegt, dass man die Reaktion als eine vollständig vor sich gehende bezeichnet. So ist es bei den Sulfiden von Al, Fe und Cr. Sie sind so instabil, dass sie vollständig durch Hydrolyse in Hydroxyde gespalten werden, und man erhält daher durch Zusatz von Schwefelammon nicht das Sulfid, sondern das Hydroxyd — eine wohlbekannte analytische Reaktion. Das Nähere über die Anwendung der Dissociationstheorie auf die Analyse sehe man bei W. Ostwald, „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie".

Doch kehren wir zu unserem Thema zurück. Knoblauch[3]) war wohl der erste, der die Erscheinungen auf diesem Gebiete einer ein-

[1]) P. Walden, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 49—77 (1888).

[2]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 78—80.

[3]) O. Knoblauch, Absorptionsspektralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Weid. Ann. **43**, 738—783 (1891).

gehenden Untersuchung vom Standpunkt der Ionentheorie unterworfen hat. Einen Teil der Arbeit haben wir schon oben kennen gelernt. Knoblauch meinte, dass „Verunreinigungen (des Lösungsmittels) auf das Absorptionsspektrum nichts ausmachen", doch ist diese Annahme nicht zulässig. Die Schichtendicken betrugen etwa 8 m für die verdünnten Lösungen und 0,043 cm für die konzentrierten Lösungen. War diese letzte Dicke noch zu gross, so wurde ein Tropfen der Lösung zwischen zwei Glasplatten gebracht und die Dicke durch Einschieben von dünnen Glimmerblättchen variiert und geschätzt. „Die Lösungen wurden stets sogleich nach der Herstellung untersucht, weil es sich gezeigt hat, dass bei längerem Stehen zuweilen eine chemische Veränderung in den stark verdünnten Lösungen vor sich ging." (!) Untersucht wurden nun folgende Lösungen:

Substanz	$c_1 : c_2$	1 g Molekül in
1. Pikrinsäure	1 : 6600	24.6 bezw. 162000 l
2. Kaliumchromat	1 : 17390	0,24 „ 4230 l
3. Kaliumbichromat	1 : 18500	2 „ 37000 l
4. Kaliumferricyanid	1 : 6865	0,4 „ 2747 l
5. Kupfersulfat	1 : 879	0,37 „ 325 l
6. Chromchlorid	1 : 6666	0,18 „ 1200 l
7. Chromsulfat	1 : 866	2,6 „ 2250 l
8. Chromnitrat	1 : 2500	1,1 „ 2750 l
9. Chromacetat	1 : 6861	1,1 „ 7630 l
10. Chromoxalat	1 : 2495	1,5 „ 3784 l
11. Chromalaun	1 : 1356	1,2 „ 1659 l
12. Kaliumchromoxalat	1 : 6788	0,92 „ 6250 l
13. Urannitrat	1 : 3428	0,44 „ 1516 l
14. Uranacetat	1 : 446	7,3 „ 3256 l
15. Uranchlorid	1 : 2500	0,53 „ 1337 l
16. Natriumeosin	1 : 18250	1384 „ $25{,}3 \times 10^6$ l
17. Kaliumeosin	1 : 16530	1523 „ $25{,}2 \times 10^6$ l
18. Eosin	1 : 6557	4049 „ $26{,}6 \times 10^6$ l
19. Silbereosin	1 : 6579	4399 „ $28{,}9 \times 10^6$ l
20. Aluminiumeosin	1 : 6557	2160 „ $14{,}2 \times 10^6$ l
21. Kupfereosin	1 : 16540	1612 „ $26{,}6 \times 10^6$ l

Die Beobachtungsresultate können kurz wie folgt zusammengefasst werden.

Bei der Pikrinsäure bleibt das Spektrum unverändert, wie dies auch beim Kaliumferricyanid und beim Kupfersulfat der Fall ist.

Knoblauch meinte daher, dass die Lösungstheorie falsch sei, doch hat Ostwald [1]) in seiner Kritik über die Arbeit bemerkt, dass bei diesen Substanzen die Absorption der Moleküle klein sein könnte und dass demgemäss der Zerfall in Ionen schon ziemlich weit fortgeschritten sein müsste. Einen anderen Ausweg findet man in der Annahme, dass das Molekül selbst eine ganz ähnliche Absorption wie das färbende Ion ausübt, wie dies wahrscheinlich beim Kupfersulfat der Fall ist. Bei der Pikrinsäure dürfte jedoch die erste Vermutung die richtigere sein, wie aus den folgenden Zahlen für die molekularen Leitfähigkeiten (λ) der Pikrinsäurelösungen hervorgeht, wobei unter v die Anzahl Liter zu verstehen ist, in denen das Grammäquivalent gelöst ist:

v =	32	64	128	256	512	1024,
λ =	317,6	331,5	341,8	350,5	356,4	360,5.

Bei dem Kupfersulfat ist die Dissociation noch nicht so weit vor sich gegangen, aber Ewan [2]) hat gezeigt, dass Knoblauchs Beobachtungen an diesem Körper nicht exakt genug waren und dass, wenn man grössere Vorsichtsmassregeln anwendet, das Spektrum doch nicht unverändert bleibt.

Bei den Chromsalzen ($K_3Cr(C_2O_4)_3$ natürlich ausgeschlossen) stellte sich heraus, dass die verschiedenen Spektren sich immer für das betreffende Salz als charakteristisch erwiesen, obgleich bei der Verdünnung ein Verblassen der Streifen, sowie eine Zunahme der Absorption nach dem violetten Ende des Spektrums hin stets wahrzunehmen war. Im allgemeinen scheinen hier die Resultate ganz gut mit der Theorie im Einklang zu sein; doch meinte Knoblauch, sie könnten eine genügende Erklärung in der Annahme einer Hydrolyse, die ja auch vorhanden ist, und dem daraus entstehenden, im kolloidalen Zustand gelösten Hydroxyd finden.

Die Uransalze schienen auch keinen Beweis für die Theorie zu bringen, obgleich zu der Zeit keine Untersuchungen über das elektrolytische Verhalten der Uransalze vorhanden waren. Das Chlorid war dem Acetat ähnlich, aber beide waren verschieden von dem Nitrat. Ferner zeigte sich, dass bei den zwei erstgenannten Salzen das Spektrum bei der Verdünnung nicht konstant blieb, während dies beim Nitrat der Fall war.

---

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 9, 226—228 (1892).

[2]) Siehe weiter unten.

Ley[1]) hat später nachgewiesen, dass in einer sehr verdünnten (v = 1024) Lösung von Urannitrat die Hydrolyse etwa 5,9% betrug; aber die eingehende Untersuchung über diese Uransalze vom physikalisch-chemischen Standpunkt verdanken wir Dittrich[2]). Für die Leitfähigkeiten wurden folgende Werte konstatiert:

v =		4	8	2048	4096
λ	Nitrat	74,09	81,42	140,7	151,8
	Chlorid	74,94	83,76	149,5	164,3
	Acetat	6,42	8,00	46,53	58,01

Es stellte sich heraus, dass bei steigender Verdünnung das Nitrat und Chlorid nach einem ähnlichen Wert für λ zu streben scheinen, dass, wie auch schon Knoblauch bemerkt hatte, alle Uransalze hydrolytisch gespalten werden, — denn nach einiger Zeit begann sich ein Niederschlag auszuscheiden, — und dass wahrscheinlich ein stufenweiser Zerfall bei der Verdünnung vor sich geht, wie z. B.

$$UO_2(NO_3)_2 = UO_2(NO_3)^{\cdot} + NO_3' = UO_2^{\cdot\cdot} + 2(NO_3').$$

Als Schlussfolgerung geht aus der Abhandlung hervor, dass die Uransalze nur bei sehr grossen Verdünnungen vollständig gespalten sein können, dass sie dann aber hydrolysiert werden, sowie dass aus Molekulargewichtsbestimmungen geschlossen werden muss, dass in konzentrierten Lösungen das Acetat eine grosse Neigung zur Komplexbildung hat, während diese beim Nitrat und beim Chlorid fast verschwindet.

Wir können daher wegen der komplizierten Natur der Uransalzlösungen wenig über die Lichtabsorption sagen, doch scheint eine mehr oder minder gute Bestätigung der Arrheniusschen Theorie vorhanden zu sein, denn wie oben angedeutet, waren die angewandten Konzentrationen ganz verschieden und meistens unvergleichbar. Aus den Werten von λ scheinen aber die Knoblauchschen Resultate doch eine Erklärung zu finden.

Seine Beobachtungen an den Eosinsalzen brauchen nicht ange-

[1]) H. Ley, Studien über die hydrolytische Dissociation der Salzlösungen. Zeitschr. phys. Chem. **30**, 193—257 (1899).

[2]) C. Dittrich, Die Uransalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet. Zeitschr. phys. Chem. **29**, 449—490 (1899).

führt zu werden, denn es ist ihnen, wegen des Einflusses der Verunreinigungen des Wassers bei solchen grossen Verdünnungen, keine grosse Zuverlässigkeit beizumessen.

In seiner Kritik über diese Arbeit hat Ostwald die Unrichtigkeit der Knoblauchschen Schlussfolgerungen nachweisen können und gezeigt, dass eigentlich die Resultate der Versuche einen ganz guten Beweis für die Lösungstheorie lieferten, dass aber die verdünnten Lösungen allzu verdünnt waren, um in allen Fällen brauchbare Resultate geben zu können.

Von besonderem Interesse sind die Arbeiten Ewans, erstens weil sie zeigten, dass Knoblauchs Beobachtungen mit Ungenauigkeiten behaftet waren, und zweitens weil sie einen guten Beweis für die Gültigkeit der Ionentheorie brachten.

In der ersten Arbeit [1]) wurden untersucht Kupfersulfat, -chlorid und -nitrat. Die Versuche wurden so angestellt, dass das Spektrum einer dünnen Schicht der konzentrierten Lösung mit dem einer dicken Schicht der verdünnten Lösung verglichen werden konnte. Es wurde stets dafür gesorgt, dass das Produkt aus Dicke und Konzentration konstant war. Damit das Licht in beiden Fällen durch dieselbe Wassermenge ging, war eine lange mit Wasser gefüllte Röhre vor die Röhre, worin sich die konzentrierte Lösung befand, geschaltet, so dass die Gesamtlänge in beiden Fällen dieselbe war. Die Röhren hatten die Länge 990 mm und 102 mm + 888 mm (H_2O). Die Orte der extremen Enden des sichtbaren Spektrums wurden bestimmt und ebenso diejenigen Stellen, wo der Faden im Okular noch gerade sichtbar war. Das Intervall zwischen diesen beiden Ablesungen nannte Ewan den Halbschatten (Penumbra).

Es zeigte sich aber, dass diese Beobachtungsweise keine genügende Genauigkeit besass, und daher entschloss sich Ewan, eine photometrische Methode und zwar die mit dem Vierordtschen Doppelspalt [2]) anzuwenden. Er fand, dass es sehr wichtig ist, das eintretende Licht parallel zu haben, worauf die älteren Beobachter meist nicht geachtet hatten. Die Gesamtresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die Zahlen die Werte des Absorptionsverhältnisses angeben.

---

[1]) Th. Ewan, On the absorptionspectra of some Copper Salts in Aqueous Solution. Phil. Mag. (V) **33**, 317—342 (1892).

[2]) K. Vierordt, Zur quantitativen Spektralanalyse. Wied. Ann. **3**, 357 bis 376 (1878).

Stelle im Spektrum	$CuSO_4$		$CuCl_2$			$Cu(NO_3)_2$	
	2 aeq.	0,28 aeq.	4 aeq.	2 aeq.	0,4 aeq.	4 aeq.	0,35 aeq.
627,7—599,4	1,89	1,79	—	1,86	1,92	—	1,96
599,4—574,2	3,85	3,41	3,86	3,55	3,74	—	3,77
574,2—551,6	6,66	6,81	6,84	6,68	6,88	5,68	6,09
551,6—534,1	12,95	12,65	13,95	13,41	13,19	11,46	11,99
534,1—518,2	23,51	22,05	27,20	25,33	23,99	21,83	23,56
518,2—502,3	45,63	40,45	53,70	46,20	42,69	37,80	46,17
502,3—488,3	89,97	82,73	73,92	85,26	77,87	67,52	92,57
488,3—474,6	181,9	143,2	43,24	120,4	135,2	106,9	—
474,6—462,8	316,9	—	23,29	107,0	—	155,8	—
462,8—452,2	485,2	—	11,03	64,99	—	168,4	—
452,2—443,1	595,8	—	6,26	36,20	—	180,8	—
443,1—434,2	523,0	—	—	21,25	—	160,6	—
434,2—427,0	516,7	—	—	14,00	—	143,2	—

Wir sehen aus diesen Zahlen, dass die Spektren der konzentrierten Lösungen erhebliche Unterschiede zeigen, die aber viel geringer werden in den verdünnten Lösungen, deren Spektren sich als sehr ähnlich erweisen.

Die Werte für die Dissociation sind folgende:

$CuSO_4$	0,2856 eq	31,7 %
	2.38	15,3
$CuCl_2$	0.4189	63,4
$Cu(NO_3)_2$	0,3552	65,8

Die Lösungen von $CuCl_2$ und $Cu(NO_3)_2$ sind fast gleichviel dissociiert und liefern auch beinahe dasselbe Spektrum, dagegen ist $CuSO_4$ verschieden, was auch durch den geringeren Betrag des Dissociationsgrades zu erklären ist.

Ewan schliesst seine Abhandlung mit den folgenden Sätzen:

1. Die Absorptionsspektren der drei untersuchten Salze zeigen bei der Verdünnung der Lösung eine Veränderung.

2. Diese Veränderungen sind derart, dass sich die Spektren gleich zu werden streben.

3. Die Resultate der anderen Forscher scheinen dasselbe zu beweisen.

4. Das Verhalten der untersuchten Salze führt zu dem Schluss, dass in den konzentrierten Lösungen die zwei Bestandteile des Salzes vereinigt sind, während in den verdünnten Lösungen sie unabhängig voneinander ihren Einfluss auf die Absorption ausüben.

5. Diese Resultate sind im Einklang mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation und

6. finden durch eine Annahme der Hydrolyse oder Zerfall von Komplexmolekülen keine genügende Erklärung.

Kurz danach hat Ewan noch zwei Abhandlungen[1]) veröffentlicht. die denselben Gegenstand behandeln. Aus der ersten hiervon ergaben sich im wesentlichen die folgenden Resultate:

Lösungen von $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$ von einem Gehalt von 0,003 bis 0,004 g-Mol. pro Liter zeigten fast dasselbe Spektrum. $Cu(OOC \cdot CH_3)_2$ dagegen von derselben Konzentration absorbierte mehr Licht als die obengenannten Salze, wahrscheinlich wegen der geringen Dissociation des Acetats. Dieser Unterschied verschwindet aber bei steigender Verdünnung.

Ferner wurden untersucht die Lösungen der K- und NH_4-Salze des 1. 2. 4. Dinitrophenols. Die Spektren waren gleich. Durch Zusatz von HCl wurden die Lösungen wegen Bildung des undissociierten Dinitrophenols fast vollständig entfärbt und aus der Farbe einer Lösung konnte der Dissociationsgrad des darin enthaltenen Salzes berechnet werden.

In der zweiten Abhandlung hat er seine früher erhaltenen Resultate zusammengestellt und noch einige Beobachtungen an noch weiter verdünnten Lösungen derselben Salze gemacht. Bei den vier erstgenannten zeigte sich nur eine kleine Veränderung der Absorption bei zunehmender Verdünnung, obgleich die Dissociation rasch wächst. Dies erklärt Ewan dadurch, dass die ungespaltenen Moleküle eine sehr ähnliche Absorption wie das Kupferion ausüben. Beim Kupferchlorid muss man auch einen stufenweisen Zerfall annehmen, und zwar $CuCl_2 \rightarrow CuCl^{\cdot} + Cl' \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2(Cl')$. Bemerkt muss noch werden, dass Kupfersalze auch immer hydrolytisch gespalten werden, und ferner, dass nach Versuchen von Steele[2]) sehr wahrscheinlich auch noch Komplexe vorhanden sind.

Beim Dinitrophenol muss das Ion stark gelb gefärbt sein und durch Vergleich von Lösungen des Kaliumsalzes mit denen der freien Nitroverbindung konnte die Dissociation gut berechnet werden. Die

[1]) Th. Ewan, On the Absorptionspectra of dilute solutions. Proc. Roy. Soc. **56**, 286—288 (1894) und ebenda **57**, 117—161 (1895).

[2]) B. D. Steele, Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässrigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen. Zeitschr. phys. Chem. **40**, 689—736 (1902), sowie auch Phil. Trans. **198**, 105—145 (1902).

so erhaltenen Werte stimmen leidlich mit den aus der Leitfähigkeit berechneten überein, wie aus folgender kleinen Tabelle ersichtlich ist.

Konzentration	α ber. aus der Absorption	α ber. aus der Leitfähigkeit
0,00289	0,171	0,153
0,00158	0,231	0,201
0,00079	0,251	0,271
0,000395	0,359	0,360
0,000158	0,447	0,502

Sabatier[1]) hat ausser seiner Arbeit über die Chromsäuresalze (s. S. 36) noch einige Abhandlungen über das Verhalten des Kupferbromids veröffentlicht. Wie bekannt, ist das feste Salz fast schwarz, sehr konzentrierte Lösungen ganz dunkelbräunlich, weniger konzentrierte Lösungen grün und schliesslich die verdünnten Lösungen, wie die anderer Kupfersalze, blau. Diese Erscheinungen hat Sabatier photometrisch untersucht, doch brauchen wir auf die Versuchsdaten nicht näher einzugehen.

Inzwischen und zwar im Jahre 1892 ist die überzeugende Arbeit von Ostwald erschienen, die wir am Schlusse dieses Teiles würdigen wollen. Eine der interessantesten Polemiken, die auf diesem Gebiet stattgefunden haben, wurde von Magnanini angeregt. Dieser meinte anfänglich, dass die Farbenerscheinungen keine Bestätigung der Ionentheorie lieferten; nachdem ihm jedoch nachgewiesen war, dass seine Schlussfolgerungen wie auch seine experimentellen Angaben nicht richtig seien, hat er seine Meinung geändert und die Theorie als gültig anerkannt. Nicht nur das, sondern sobald er einsah, dass seine Versuche keinen Widerspruch gegen, sondern einen Beweis für die Gültigkeit der Theorie enthielten, hat er sich damit beschäftigt, weiteres Material herbeizuschaffen, welches zeigen sollte, dass die Ionentheorie zweifellos alle Farbenerscheinungen bereits erklären könnte, und war von da ab einer der eifrigsten Anhänger dieser Theorie.

[1]) P. Sabatier, Spectres d'absorption du bromure cuivrique. C. R. **118**, 1042—1045 (1894). Derselbe, Spectre d'absorption des solutions bromhydrique de bromure cuivrique. Ibid. 1144—1146.

In der ersten[1]) von Magnanini veröffentlichten Arbeit, die aus dem Jahre 1891 stammt, wurden folgende 24 Lösungen untersucht.

N. $CuSO_4$	0,7 N. $CuSO_4$
„ + 1 aeq. Na_2SO_4	„ + 1 aeq. Na_2SO_4
„ + 2 aeq. H_2SO_4	„ + 2 aeq. H_2SO_4
N. $Cu(NO_3)_2$	0,7 N. $Cu(NO_3)_2$
„ + 3 aeq. HNO_3	„ + 3 aeq. HNO_3
„ + 1 aeq. KNO_3	„ + 1 aeq. KNO_3
N. $NiSO_4$	0,7 N. $NiSO_4$
„ + 2 aeq. H_2SO_4	„ + 2 aeq. H_2SO_4
0,01 N. $KMnO_4$	0,008 N. $KMnO_4$
„ + 3 aeq. KCl	„ + 2,2 aeq. KCl
0,005 N. $KMnO_4$	0,004 N. $KMnO_4$
„ + 1,5 aeq. KCl	„ + 1,2 aeq. KCl

Es stellte sich heraus, dass in jeder Gruppe trotz des Zufügens von Salzen, die eine Zurückdrängung der Dissociation hätten verursachen müssen, dieselbe Absorption gezeigt wurde, und daher schloss Magnanini, dass die Färbung in wässriger Lösung unabhängig von der elektrolytischen Dissociation ist. Doch ist die Erklärung, wie Ostwald[2]) sagt, darin zu finden, dass die Moleküle fast dieselbe Absorption als die färbenden Ionen ausüben.

Magnanini hat dann, um seine Behauptung zu unterstützen, weitere Versuche angestellt, und zwar zuerst[3]) mit Violursäure und deren Na-, K- und NH_4-Salzen. Es ist ihm nach einigen Misserfolgen gelungen, eine farblose Lösung der Säure darzustellen, die 1 g-Mol. in 256 l Wasser enthielt, und wo die Dissociation schon ca. 8 % betrug.

Aus dieser Beobachtung schloss er, dass das Violursäureion farblos sein müsste. Die Lösungen der Salze dagegen waren stark rot gefärbt, so dass scheinbar das undissociierte Salzmolekül den absorbierenden Einfluss auszuüben hatte. Nach dieser Anschauung müssten die Salzlösungen bei der Verdünnung bedeutend an Farbe verlieren, was aber nicht der Fall war. Es wurden noch photometrische Messungen mit den gefärbten Lösungen angestellt, aus denen ersichtlich

---

[1]) G. Magnanini, Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica. Rend. dei Linc. (4) **7** (II), 308 und 356–364 (1891).

[2]) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 759 (1892).

[3]) G. Magnanini, Ueber die Hypothese der Farben der Ionen. Zeitschr. phys. Chem. **12**, 56—62 (1893).

war, dass alle Lösungen dieselbe Absorption ausüben. Inwieweit dies wirklich der Fall war, soll aus der folgenden Tabelle ersichtlich sein.

	λ 592,8 — λ 605,8		λ 636,2 — λ 623,8	
	v	α	v	α
K-Salz	50	0,4785	50	0,1404
	100	0,2315		
Na-Salz	50	0,4721	50	0,1357
	100	0,2290		
NH_4-Salz	50	0,5162	50	0,1432
	100	0,2471		

(v = Verdünnung, α = Extinktionskoeffizient.)

Ferner fand er, dass beim Zufügen von KNO_3 oder $NaNO_3$, wodurch die Dissociation von 89 % auf 64 %, also um ca. 25 % zurückgedrängt wurde, die Lichtabsorption immer noch dieselbe blieb. Nach der Theorie müsste sie doch viel stärker gewesen sein, wenn die Farbe durch das undissociierte Molekül bedingt war. Die Abhandlung schliesst mit den Worten: „Diese Unabhängigkeit ist nicht .... ein Argument gegen die Hypothese der elektrischen Dissociation. Nur .... unterliegt die Färbung nicht dem Einfluss dieser besonderen Art von Dissociation, die so verschieden von der gewöhnlichen Dissociation und deren näheres Wesen zur Zeit völlig unbekannt ist."

Nun nahm sich Julius Wagner[1]) der Frage an. Er machte zunächst darauf aufmerksam, dass wenn Magnaninis Versuche richtig seien, sie im direkten Widerspruch mit der Theorie ständen. Uebrigens seien auch die Werte von α nicht konstant, sondern zeigten Abweichungen bis zu 9,3 %. Er wiederholte die Versuche und legte dabei besondere Sorgfalt auf die Reinheit des angewandten Wassers[2]), denn es schien, als ob Magnaninis Resultate durch Unreinheit des Wassers beeinflusst waren, obgleich er sich viele Mühe mit der Reinigung desselben gegeben hatte.

Wagner fand es unmöglich, eine reine Lösung von Violursäure herzustellen, die farblos war, was durch die Farbe des Ions erklärt ist. Er fand kolorimetrisch, dass die Schichtenlängen sich umgekehrt proportional der Anzahl der Ionen verhielten. Folgende Zahlen mögen dies

[1]) J. Wagner, Ueber die Farbe der Ionen. Zeitschr. phys. Chem. **12**, 314—321 (1893).

[2]) Die Leitfähigkeit betrug nur $2—3 \times 10^{-8}$.

erläutern. Es wurden 10 cc einer Säurelösung (v = 30,86 l) mit NaOH neutralisiert und dann auf 250 cc verdünnt. Es war demnach v = 965 l. Beim Vergleich der Schichtenlängen, die dieselbe Absorption ausübten, ergab sich, dass 100 mm Säurelösung = 80,31 mm Violuratlösung waren.

Die Säure (v = 30,86) enthielt 3,2 % Ionen und die Salzlösung (v = 965) 97 %, und da letztere auf das 25fache verdünnt war, so folgt das Verhältnis der Konzentrationen zu

$$c_1 : c_2 = 3{,}2 : \frac{97{,}7}{25}$$
$$= 82{,}04 : 100.$$

Rührte also die Farbe von den Ionen her, so müsste sich $c_1 : c_2 = 82{,}04 : 100$ und dementsprechend die Schichtenlängen zu 100 : 82,04 verhalten. Gefunden wurde 100 : 80,31, was als eine recht gute Uebereinstimmung angesehen werden kann. Wollte man diese Versuche durch die Auflösung des Alkalis im Glase erklären, so hätten die Lösungen an Alkali $^1/_{1200}$ normal sein müssen, was völlig ausgeschlossen war. Ferner wurden zwei Säurelösungen von v = 34,12 und v = 136,9 verglichen. Der Ionengehalt ist

bei v = 34,12, 3,07 %
„ v = 136,9, 5,99 %.

Die Schichtenlängen waren 100 : 53, und berechnet 100 : 49,8, also wieder befriedigend

Wagner stellte auch noch Versuche in Gegenwart von Säure an und zeigte, dass die Absorption hierdurch vermindert wurde, weil eben die Dissociation dann zurückgetreten ist.

Als Schlussresultat der Wagnerschen Abhandlung konnte festgestellt werden, dass die Dissociationstheorie durch sie eine recht gute Bestätigung erhalten hatte. Bald darauf veröffentlichte Magnanini[1]), diesmal in Gemeinschaft mit Bentivoglio, eine Arbeit über die K-, Na- und NH_4-Salze der Chromoxalsäure. Die Lösungen (v = 2) enthielten ca. 50 % Ionen. Die Absorptionskoeffizienten erwiesen sich als völlig gleich (?) und wurden durch Verdünnung der Lösung nicht geändert. Folgendes sind die Werte:

---

[1]) Magnanini und Bentivoglio, Intorno allo spettro di assorbimento delle soluzioni di alcuni chromoossallati della serie bleu. Gazz. chim. ital. **23** (1), 444—451 (1893).

λ	678—669	670—660	662—652	654—644
Na	4,66	5,64	7,13	8,49
NH_4	4,74	5,71	7,04	8,34
K	4,83	5,79	7,23	8,57

Hieraus schliessen die Autoren wieder, die Dissociation habe mit der Farbe nichts zu thun. Die richtige Erklärung ist aber nach dem öfters Gesagten naheliegend.

In einer späteren[1]) Arbeit wurden diese Versuche wiederholt und bestätigt, doch hatte Magnanini inzwischen seine alten Ideen aufgegeben und die Erklärung durch die Ionentheorie als richtig anerkannt.

Eine Wiederholung von Wagners Versuchen, die mit ihrer vollen Bestätigung endete, brachte Magnanini vollends in das Lager der Dissociationstheorie[2]), für die er sogleich durch zwei schöne Beweise eintrat, und zwar durch 1. Isonitrosodiketohydrinden und 2. den Ester der Dichlorchinondimalonsäure.

Im ersten Fall $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CNO\,.\,H\right)$ ist der feste Körper gelb, die alkalische Lösung rot und die rein wässrige Lösung gelb. Die rote Farbe wird durch das Ion bedingt. In der rein wässrigen Lösung ist, wie aus Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht, der Dissociationsgrad sehr klein, daher die gelbe Farbe. Durch Verdünnung macht sich die Farbe des Ions mehr geltend.

Im zweiten Fall $(C_6Cl_2\{[(C_2H_5)_2OOC]_2C\,.\,H\}O_2)$ ist das feste Salz auch gelb. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Heisses Wasser löst etwas mehr davon und die Farbe der Lösung ist blau. Beim Erkalten scheidet sich der Ester wieder aus und die Lösung wird farblos. Alkalien lösen den Körper sofort mit blauer Farbe auf, woraus folgt, dass das Ion blau ist. In beiden Fällen werden also Versuche angeführt, die mit der Theorie in voller Uebereinstimmung sind.

Um Wagners Resultate zu bestätigen und die Untersuchungen weiterzuführen, hat Donnan[3]) im Ostwaldschen Institut auch eine

[1]) G. Magnanini, Dissociazione elettrolitica e colorazione. Mem. di Modena (II) **11**, 259—270 (1895).

[2]) G. Magnanini, Intorno allo ipotesi della colorazione degli ioni. Gazz. chim. ital. **26** (2), 92—96.

[3]) F. G. Donnan, Ueber die Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissociation und der Lichtabsorption in Lösungen. Zeitschr. phys. Chem. **19**, 465—488 (1896).

Untersuchung mit Violursäure angestellt. Diese ist vielleicht experimentell das Beste, was auf dem Gebiete der einfachen Kolorimetrie je geleistet worden ist. Donnan untersuchte mit einem von ihm entworfenen und genau beschriebenen kolorimetrischen Apparate die Dissociation der Violursäure und die Beeinflussung der Dissociation durch Zufügen von verschiedenen Substanzen. Es kamen folgende Lösungen in Betracht:

1. Violursäure + Salzsäure.
2. „ + Paraoxybenzoësäure.
3. „ + Lävulinsäure.
4. „ + Essigsäure.
5. „ + Chlornatrium.
6. Na-Violurat + Chlornatrium.

In allen Fällen lieferten die beobachteten Thatsachen gute Uebereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation. Auf die Versuchsergebnisse selbst braucht hier nicht eingegangen zu werden.

Es wurden auch Versuche mit p-Nitrophenol und Dinitrophenol angestellt, aber es schien, als ob das Auge in diesem Farbengebiet nicht empfindlich genug sei; später ist es bekanntlich [1]) doch Ewan gelungen, mit diesen Salzen die Theorie zu bestätigen.

Die letzte Arbeit, die wir anführen wollen, ist die von Ostwald [2]). Dieser Forscher hat die Prüfung der Arrheniusschen Theorie in Bezug auf die Lichtabsorption sehr eingehend vorgenommen. Seine Versuche wurden, wie es ja bei Ostwald fast immer der Fall ist, so angestellt, dass die Resultate ganz überzeugend sein mussten. Er gelangte durch dieselben zu dem Schluss, dass „die Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion identisch sind".

Was die Einzelheiten der Arbeit, wie Versuchsanordnung, Ausführung der Beobachtungen u. s. w., betrifft, so muss natürlich auf das Original verwiesen werden.

Es wurden etwa 300 Salze studiert, die in der Tabelle zusammengestellt sind.

Die Spektren wurden optisch durch Messungen am Okular verglichen und auch photographisch fixiert. Die Verdünnung war bei jeder Gruppe dieselbe, jedoch verschieden für verschiedene Gruppen. In den meisten Fällen muss infolge der Verdünnung die Dissociation fast vollständig gewesen sein.

---

[1]) Siehe p. 49.

[2]) W. Ostwald, Ueber die Farbe der Ionen. Zeitschr. phys. Chem. **9**, 579—602 (1892).

Bei den 13 untersuchten Permanganaten waren die Spektra qualitativ und quantitativ ganz gleich. Bei den Eosinsalzen war dies auch der Fall; die Beobachtungen von Knoblauch[1]) und Krüss[2]), welche das Gegenteil zeigten, müssen daher als irrtümlich aufgefasst werden. Knoblauch hatte gefunden, dass die Salze von Eosin mit Cu und Al von den anderen wesentlich verschieden waren, was Ostwald aber durch eine unvollständige Löslichkeit erklärt.

Das Al-Salz des Dinitrofluoresceïns war mit den anderen nicht in Uebereinstimmung, was durch eine sehr grosse hydrolytische Spaltung zu erklären ist.

Die Unterschiede zwischen den Salzen der Rosolsäure waren der Stärke der Base umgekehrt proportional. Durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ konnten diese Unterschiede ganz beseitigt werden. Also ist in diesem Falle auch Hydrolyse vorhanden gewesen.

In ähnlicher Weise konnten auch alle anderen Abweichungen erklärt werden.

Ostwald schliesst die Abhandlung mit dem Satze: „Ich habe geglaubt, mich vorläufig mit dem Studium von etwa 300 Fällen begnügen zu können, da dieselben die Frage, ob Salze mit einem und demselben farbigen Ion in verdünnten Lösungen verschiedene Spektra zeigen oder gleiche, einstimmig im letzteren Sinne entschieden haben."

Somit sind nun die hauptsächlichsten Arbeiten auf diesem interessanten und lehrreichen Gebiet zur Besprechung gelangt.

Zwar sind ausser den erwähnten Arbeiten noch einige andere, besonders in Italien, erschienen, aber es hätte wenig Zweck, sie hier anzuführen, da sie nichts Neues gebracht haben.

Aus dem Gesagten kann man nicht umhin, die Richtigkeit der Ionentheorie auch auf dem Gebiete der Lichtabsorption anzuerkennen.

Es wäre noch eine Anwendung der Dissociationstheorie kurz anzuführen. Es handelt sich um das Verhalten von Eisenrhodanid.

Wie bekannt[3]), hatte Vierordt gefunden, dass das Absorptionsverhältnis mit steigender Verdünnung zunimmt. Wäre nun die Farbe der Lösung durch Ionen bedingt, so hätte man gerade das Gegenteil erwarten müssen, wie aus der mathematischen Ableitung[4]) ersichtlich ist.

---

[1]) loc. cit.

[2]) G. Krüss, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspektra organischer Verbindungen. Zeitschr. phys. Chem. **2**, 312—327 (1888).

[3]) Siehe p. 63.

[4]) Siehe p. 18.

Tabellarische Uebersicht der von Ostwald untersuchten Salze.

Säure	Schichtdicke in cm	Verdünnung Liter pro gm aequiv.	Base																			
			Li	Na	K	Cs	NH_4	Mg	Zn	Cd	Ba	Al	Mn	Ni	Ca	Cu	Bz	Me	Dip	Tri	Hy	Pip
Uebermangan . .	0,308	500	×	×	×		×	×	×	×	×	×		×	×	×						
Fluoresceïn . .	0,113	4080	×	×	×		×	×	×	×	×		×	×	×							
Eosin (blau) . .		5000	×	×	×		×	×	×	×		×	×	×	×	×						
		1000																				
Eosin (gelb) . .		5000	×	×	×		×	×	×	×		×	×	×	×	×						
		1000																				
Jodeosin . . .		5000	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×							
		1000																				
Dinitrofluoresceïn	0,158	5300	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Tetrabromorcin .		1040	×	×	×	×		×			×							×				×
Rosolsäure . . .		2600	×	×	×				×	×			×	×	×		×	×				
Diazoresorcin . .	0,31	2600	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	×		×		×
Diazoresorufin .		2600	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×			×	×	×	×	×	×
Chromoxalsäure .		330	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Safrosin . . .	0,31	2080	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

Erklärung der Abkürzungen:

Bz = Benzylamin; Dip = Dipropylamin; Hy = Hydrazin; Me = Methylamin; Tri = Trimethylamin; Pip = Piperidin.

Bemerkungen zur Tabelle p. 57. Ausser den oben angeführten Salzen kommen noch in Betracht die Verbindungen von p-Rosanilin (5600), Anilinviolett (0,113) (5200), Chrysoidin und Chrysanilin (1060) mit Lävulinsäure, Essigsäure, Chlorsäure, Benzoësäure, Salzsäure, Sulfanilsäure, Salpetersäure, Phthalamidessigsäure, Buttersäure, Phenylpropionsäure, Unterschwefelsäure, Trichlormilchsäure, Glykolsäure, Phthalanilsäure, Ueberchlorsäure, Salicylsäure, Monochloressigsäure, Milchsäure, o-Nitrobenzoësäure und schliesslich Schwefelsäure.

Krüss und Moraht[1]) haben die Versuche wiederholt, aber nicht bestätigen können. Sie glaubten noch dazu den Beweis liefern zu können, dass die Reaktion nicht gemäss der Gleichung

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl,$$

sondern in dem folgenden Sinne

$$FeCl_3 + 12KCNS = K_3Fe(CNS)_{12} + 3KCl$$

verläuft.

Sie fanden nämlich, dass der Extinktionskoeffizient zunimmt, und zwar in dem Masse, dass er bei 1 KCNS auf 1 $FeCl_3$ 0,30103 und bei 12 KCNS auf 1 $FeCl_3$ 1,07059 beträgt, und dann konstant bleibt. Die Richtigkeit der obigen zweiten Gleichung glaubten sie noch weiter dadurch stützen zu können, dass sie das feste Salz $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$ isolierten.

Magnanini[2]) hat aber sogleich und mit Recht diese Schlussfolgerungen angegriffen. Er meinte, dass die Existenz des festen Salzes absolut keinen Beweis für dessen Existenz in Lösung lieferte. Höchst wahrscheinlich würde es sogar in Lösung unbeständig sein.

Gladstone hatte schon längst gefunden, dass ein Ueberschuss entweder von Eisensalz oder Rhodankalium die Farbe einer Eisenrhodanidlösung verstärkte. Dies findet eine genügende Erklärung durch die Annahme, dass die Farbe durch das undissociierte Eisenrhodanid bedingt sei, so dass ein Ueberschuss von irgend einem der Reagentien die Dissociation zurückdrängen und damit die Farbe der Lösung verstärken muss. Unter dieser Annahme würde sich das Resultat der Vierordtschen Versuche als vollkommen richtig erweisen.

---

[1]) G. Krüss und H. Moraht, Ueber die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden. Lieb. Ann. **260**, 193—212 (1890). Dieselben, Zur spektrokolorimetrischen Eisenbestimmung. Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2054 bis 2060 (1889).

[2]) G. Magnanini, Ueber die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden. Zeitschr. phys. Chem. 8, 1—5 (1891).

Was die Reaktion selbst angeht, so ging Magnanini von der Ueberlegung aus, dass, wenn die Reaktion gemäss der Gleichung

$$FeCl_3 + 3\,KCNS = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

verläuft und die Farbe durch das undissociierte $Fe(CNS)_3$ hervorgerufen wird, es ziemlich gleichgültig sein müsste, ob man x g-Mol. $FeCl_3$ und y g-Mol. KCNS zusammenbringt, oder $yFeCl_3$ und x KCNS. In beiden Fällen müsste der Extinktionskoeffizient denselben Wert haben. Dies hat sich auch thatsächlich bestätigt. Damit ist aber die Erklärung von Arrhenius[1]) für die Farbe von Eisenrhodanidlösungen als unhaltbar erwiesen.

In einer späteren Arbeit[2]) haben Krüss und Moraht ihre Versuche wiederholt und die Richtigkeit von Magnaninis Versuchsresultaten mehr oder weniger anerkannt.

Mit diesem Kapitel ist der Hauptteil unserer Abhandlung abgeschlossen; in den noch übrigbleibenden Teilen können wir uns viel kürzer fassen.

V. Einfluss des Aggregatzustandes auf die Absorption.

Obgleich die Frage nach dem Einfluss des Aggregatzustandes auf die Lichtabsorption eigentlich gar nicht in diese Abhandlung hineingehört, da sie sich ja nur mit Lösungen beschäftigen soll, dürfte es doch nicht ganz unwillkommen sein, wenn auch dieses Thema vom Standpunkt der Dissociationstheorie kurz zur Besprechung gelangt.

Was das Versuchsmaterial anbetrifft, so muss man gestehen, dass darin ein bedauerlicher Mangel an brauchbaren Daten vorhanden ist. Vom Standpunkt der Dissociationstheorie aus sind, wie es scheint, niemals Untersuchungen angestellt worden, und deswegen werden die Arbeitenden der Zukunft auf diesem Gebiete ein fruchtbares Feld für die Bethätigung ihrer Kräfte finden. Sehen wir zunächst einmal zu, welche Schlüsse aus der Theorie gezogen werden können.

Ob feste Salze, wie $CuSO_4$, $NiCl_2$ u. s. w., Ionen enthalten, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Dass feste krystallinische Körper im allgemeinen die Elektrizität so gut wie nicht leiten, ist kein Beweis gegen das Vorhandensein von Ionen, denn es würde

---

[1]) Siehe p. 22.

[2]) G. Krüss und H. Moraht, Dasselbe Thema. Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 399–404 (1892).

offenbar in diesen Fällen die Ionenreibung so gross sein, dass sich die Ionen nur äusserst langsam bewegen könnten.

Jedenfalls wäre aber der Dissociationsgrad sehr gering. Die Thatsache, dass in vielen Fällen ein allmählicher Uebergang zwischen der Lichtabsorption einer Substanz im gelösten und im festen Zustand zu bemerken ist, scheint auch für die Annahme eines Vorhandenseins von Ionen in festen Körpern zu sprechen.

Da sich nun beim Auflösen in dissociierenden Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser und Alkohol, der Dissociationsgrad stark vermehren wird, so kann man nicht umhin, einen Unterschied zwischen den Spektren eines Körpers im festen und gelösten Zustand zu erwarten. Das vorhandene experimentelle Material beweist denn auch diese Anschauung.

So fand Bunsen[1]), dass die Spektren des Didymsulfats in wässrigen Lösungen und im festen Zustand nicht identisch waren.

Lapraik[2]) fand dasselbe Verhalten bei den Chromoxalaten. Quantitative Messungen hat Wernicke[3]) bei dem Fuchsin gemacht. Es zeigte sich hier auch, dass der Extinktionskoeffizient des festen Fuchsins von dem der alkoholischen Lösung wesentlich verschieden ist.

Die meisten Versuche scheint H. W. Vogel[4]) angestellt zu haben. Er zeigte, dass im allgemeinen das Spektrum einer festen Substanz von dem ihrer Lösung verschieden sei. Untersucht wurden z. B. Urannitrat, Kobaltchlorid, $KMnO_4$ u. s. w. und noch eine ganze Reihe organischer Farbstoffe. Das Lösungsmittel war bei den anorganischen Substanzen meist immer Wasser, bei den organischen Alkohol. Die angewandten Farbstoffe gelangten natürlich immer in Form von Salzen zum Gebrauch, mussten also durch das Auflösen dissociiert worden sein, wodurch sich der Unterschied zwischen den Spektren der beiden Zustände erklären lässt.

Beim $CuSO_4$ jedoch waren die Spektren fast identisch.

Es ist schon wiederholt im vorhergegangenen[5]) gesagt worden, dass sehr wahrscheinlich die $CuSO_4$-Moleküle eine ähnliche Lichtabsorption wie das Kupferion ausüben. Es ist dieses Verhalten des

---

[1]) R. Bunsen, Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspektrum des Didyms. Pogg. **128**, 100—108 (1866).

[2]) loc. cit.

[3]) W. Wernicke, Ueber die Absorption des Lichtes in metallisch undurchsichtigen Körpern. Pogg. **155**, 87—95 (1875).

[4]) H. W. Vogel, Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspektra eines und desselben Stoffes. Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 913—920 und 1363—1371 (1878).

[5]) Z. B. p. 45, 49.

Kupfersulfats daher nicht als Widerspruch gegen die Theorie zu betrachten. Eine ähnliche Eigenschaft hat sich bei den Bichromaten erwiesen, wie dies Sabatier[1]) konstatiert hat, denn das feste Kaliumsalz z. B. hatte genau denselben Absorptionskoeffizienten wie die Lösung. Die Tabelle soll dies hervorheben.

λ	α' (fest)	α (Lösung)
545	0,005	0,005
548	0,03	0,024
555	0,15	0,143
562	0,352	0,36
569	0,63	0,631

Kraus[2]) glaubte zeigen zu können, dass Chlorophyll im festen Zustande, sowie in alkoholischer Lösung dasselbe Spektrum besitze, was auch schliesslich nicht unwahrscheinlich ist, denn man ist über die Konstitution dieses Körpers noch ganz im Dunkeln.

Hiermit ist das Versuchsmaterial abgeschlossen. Es finden sich zwar noch einige vereinzelte Angaben in der Litteratur zerstreut, doch brauchen dieselben hier nicht angeführt zu werden. Es mögen aber noch einige theoretische Betrachtungen folgen.

Sind die Körper in einer nicht dissociierenden Flüssigkeit[3]), wie z. B. CS_2, gelöst, so würde man vermuten, dass kein Unterschied zwischen den Spektren der beiden Aggregatzustände aufzufinden sei[2]). Leider sind hierüber keine nennenswerte Versuche gemacht worden. Wenn man ferner Farbstoffe finden könnte, die nicht in Form von Salzen in Wasser löslich sind, d. h. Farbstoffe, die sich in Lösung nicht dissociieren würden, so wäre wohl hier auch die Absorption des festen Körpers mit der der Lösung identisch[4]).

Es würde sich demnach lohnen, in Zukunft einige Versuche nach diesen Richtungen hin auszuführen, und es ist zu hoffen, dass es nicht an Forschern fehlen wird, die sich an der weiteren Ausarbeitung dieses interessanten Gebietes beteiligen werden. Denn gerade hier

---

[1]) loc. cit., siehe p. 36.

[2]) Kraus, Jahresbericht 1873, p. 154.

[3]) Siehe das nächste Kapitel.

[4]) Beide Schlüsse natürlich unter der Voraussetzung, dass das Lösungsmittel selbst keine spezifische Wirkung hat. Inwiefern diese Annahme gestattet ist, ist noch nicht entschieden. Siehe das Weitere im nächsten Teil (VI.).

könnte die Richtigkeit der Ionentheorie gut geprüft, sowie auch vielleicht die Frage nach dem Vorhandensein von Ionen in den festen Körpern einer endgültigen Lösung näher gebracht werden.

VI. Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption.

Hier haben wir wiederum ein Gebiet, in welchem noch eine ganze Menge Arbeiten gemacht werden können. Man wird sich nicht sehr irren, wenn man behauptet, dass über den Einfluss, welchen das Lösungsmittel auf die von einem gelösten Körper ausgeübte Lichtabsorption haben kann, so gut wie keine Untersuchungen existieren, die diese Frage vom Standpunkte der Dissociationstheorie behandeln, was sehr zu bedauern ist.

Die zahlreichen Arbeiten, die erschienen sind, behandeln das Thema vom Standpunkte einer ganz anderen Beziehung, nämlich des sogenannten Kundtschen Gesetzes, auf das noch zurückzukommen sein wird.

Kraus[1]) hat gefunden, dass die Spektren des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Chlorophylls nicht gleich seien. Er glaubte zeigen zu können, dass die Streifen mehr nach dem roten Ende des Spektrums hinrücken, je grösser das spezifische Gewicht des Lösungsmittels ist.

Hagenbach[2]) konnte diesen Schluss nicht bestätigen, meinte jedoch, dass eine Beziehung zwischen der Verschiebung der Streifen und dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels existieren könnte. Diese Vermutung hat sich auch als unrichtig erwiesen.

Kundt[3]) hat sich dann der Frage angenommen. Er verfuhr in der Weise, dass er eine alkoholische Chlorophylllösung herstellte und diese mit einem gleichen Volum Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Kassiaöl und Schwefelkohlenstoff mischte. Es stellte sich dabei heraus, dass die Verschiebung der Dispersionskraft proportional sei. Dasselbe zeigte sich auch bei Cyaninlösungen. In einer zweiten Arbeit[4]) gelangten zur Untersuchung Chlorophyll, Cyanin, Fuchsin,

[1]) Kraus, Jahresbericht 1873, p. 154.

[2]) Hagenbach, Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns. Pogg. **141**, 245—275 (1870).

[3]) A. Kundt, Ueber einige Beziehungen zwischen der Dispersion und Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. Jubelband p. 615—624 (1874).

[4]) A. Kundt, Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspektra gelöster absorbierender Medien. Wied. Ann. **4**, 34—54 (1878).

Anilingrün, Eigelb und Chinizarin. Als Lösungsmittel dienten Alkohol, Aether, Aceton, Wasser, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Amylalkohol, Ligroin, Chloroform, Kassiaöl und Schwefelkohlenstoff. Die obige Regel musste dann modifiziert werden und lautete nun wie folgt:

„Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem roten Ende des Spektrums näher als bei Benutzung des zweiten."

Dieser Satz ist mit einer solchen Willkürlichkeit behaftet, dass er wohl kaum mehr als Gesetz gelten kann. Uebrigens hat er sich auch gar nicht bestätigt.

Stenger[1]) meinte, dass die Regel gültig ist für Lösungsmittel, in welchen das Molekül der färbenden Substanz keine Aenderung erleidet, d. h. wenn keine Polymerisation oder ähnliches stattfindet.

Deussen[2]) hat die Regel bei den Uranylsalzen untersucht. Er fand, dass sie für die leichtlöslichen Salze, ausser dem Nitrat in Glycerin und dem Chlorid in Alkohol gelöst, keine Gültigkeit besitze. Für die schwerlöslichen Salze dagegen schien sie zutreffend zu sein.

Es hat keinen Zweck, noch mehr Arbeiten[3]) anzuführen, denn die Schlussfolgerungen, welche aus ihnen gezogen werden, fallen immer zu Ungunsten der „Regel" aus.

Schuster[4]) meinte nun, dass man den Einfluss des Lösungsmittels folgendermassen auffassen kann. Die Verschiebung der Streifen wird bedingt erstens durch die Verwandtschaft der gelösten Substanz zu dem Lösungsmittel und zweitens durch die Aehnlichkeit der Schwingungen. Wenn das Dispersionsvermögen überhaupt in Betracht kommt, so ist dies nur der Thatsache zuzuschreiben, dass die Aetherschwingungen sowie die Schwingungen der gelösten Substanz durch die Perioden, in welchen die Moleküle des Lösungsmittels schwingen können, in derselben Weise beeinflusst werden.

---

[1]) Fr. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspektrum eines Körpers. Wied. Ann. **33**, 577—586 (1888).

[2]) E. Deussen, Ueber die Absorption der Uranylsalze. Wied. Ann. **66**, 1128 bis 1148 (1898).

[3]) Siehe z. B. die schon oben citierten Abhandlungen von Vogel und auch Katz, Forts. der Physik **54** (2), 59 (1898).

[4]) A. Schuster, loc. cit.

Diese Vorstellung scheint aber ziemlich gezwungen [1]).

Eine recht wertlose theoretische Behandlung der Frage hat Claes [2]) geliefert. Schuster hat sie in seinem öfters citierten Bericht an die British Association (1882) besprochen und der folgende kurze Auszug aus der Arbeit ist hauptsächlich diesem Bericht entnommen.

„When freed from the sheltering confusion of ornamental variables“ [3]), nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$\lambda^2 - b = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2 - b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

In dieser Gleichung bedeuten λ die Wellenlänge der Mitte des Streifens, und b die Dispersionskonstante der Flüssigkeit, während α und β Konstanten sind, die für jeden Streifen ermittelt werden müssen. Man könnte diese Gleichung für $\lambda - b$ lösen, und müsste dann nach Kundts Gesetz eine Konstante erhalten, was aber nicht der Fall ist.

Der Kunstgriff besteht darin, dass man den beobachteten Wert von λ in die rechte Seite der Gleichung einsetzt und diese dann für λ der linken Seite löst. Der Unterschied dieser beiden Werte heisse der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert.

Setzen wir $\Lambda = \lambda^2 - b$ und L_1 resp. L_2 die Werte von Λ für zwei spezielle Fälle, dann werden α und β als Funktionen von L_1 und L_2 bestimmt. Es lautet nun Gleichung (I):

$$\Lambda - L_1 = L_2 - \frac{L_1 L_2}{L_1 + d} = \frac{d L_2}{L_1 + d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

aber da die Differenz zwischen $\Lambda - L_1$ und d die oben erwähnte Differenz ist, so erhalten wir

$$(\Lambda - L_1) - d = \frac{d(L_2 - L_1) - d^2}{L_1 + d}.$$

Da der Wert von $L_2 - L_1$ immer klein ist, wie dies auch für d der Fall ist, so ist obiger Ausdruck auch im Vergleich zu d klein.

---

[1]) Unter der Annahme, dass die Absorption als Analogon der elektrischen Resonanz aufgefasst werden kann, hat Donnan eine ähnliche Erklärung der Kundtschen Regel geliefert. [F. G. Donnan, Dependence of the colour of solutions on the nature of the solvent. Nature **54**, 55 (1896)].

[2]) F. Claes, Ueber die Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen. Wied. Ann. **3**, 389—414 (1878).

[3]) Uebersetzung: „Von der schirmenden Verwirrung durch zierende Variablen befreit.“

Mit anderen Worten, solange Λ_7 L_1 und L_2 nur wenig verschieden sind, muss die Gleichung (II) für alle Werte von derselben Grössenordnung gültig sein, und ein etwaiger Mangel an Uebereinstimmung wäre von der zweiten Ordnung. Wie man sieht, läuft diese Betrachtung auf nichts anderes als Unsinn hinaus, und ist daher zu verwerfen.

Claes meinte nun, dass bei einer unendlich verdünnten Lösung einer Substanz die Absorptionsstreifen beträchtlich verschiedene Lagen haben können, und dass man einen Streifen in absoluter Weise durch eine Wellenlänge λ'_m, die er in einer Lösung von keiner Dispersion haben würde, charakterisieren könnte. Diese Auffassung ist völlig unverständlich und darum ganz bedeutungslos. Dem experimentellen Teil der Abhandlung dürfte jedoch ein grösserer Wert beizumessen sein.

Es ist noch eine Beobachtung von Melde[1]) anzuführen. Dieser fand, dass bei Mischungen von Karmin-, $CuSO_4$- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen die Absorptionsspektren der Mischungen nicht die Summe der Spektren der Komponenten sind, sondern dass die Streifen verschoben werden.

Krüss[2]) meinte nun, dass wenn eine solche Aenderung stattfände, man auf eine chemische Reaktion zwischen den in der Mischung enthaltenen Substanzen schliessen müsste. Demgegenüber vertritt Schuster[3]) den Standpunkt, dass dies nicht notwendig der Fall sein muss.

Ist nämlich A a D (s. S. 66) die Intensitätskurve für die eine Lösung und C D die Kurve für die andere, dann würde durch Zufügung der einen Lösung zu der anderen eine Kurve A' b D entstehen, die ein Maximum an einem anderen Ort als das Maximum der Kurve A a D haben würde. In dieser Weise könnten die sämtlichen Versuchsergebnisse Meldes erklärt werden. Er hätte dann bereits dasselbe finden müssen, wenn er die eine Lösung vor die andere geschaltet hätte. Dieser Schluss hat sich aber nicht bestätigt. Bostwick[4]) hat die Versuche mit denselben ammoniakalischen Lösungen wiederholt und gefunden, dass das Spektrum beim Zusammenmischen nicht dasselbe war, als wenn die Lösungen einfach hintereinander geschaltet wurden. Doch können

---

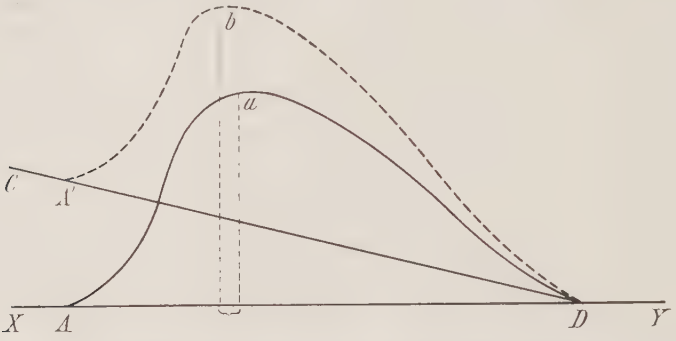
[1]) F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **124**, 91—93 (1865).

[2]) G. Krüss, Ueber die Konstitution von Lösungen. Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1243—1249 (1882).

[3]) A. Schuster, loc. cit.

[4]) A. G. Bostwick, Preliminary note on the absorptions-spectra of mixed liquids. Sill. Journ. **37**, 471 (1889).

bei solchen komplizierten Mischungen leicht chemische Reaktionen auftreten, und man müsste zur Klarstellung der Frage mit einfacheren Substanzen arbeiten. —



Damit ist ziemlich alles, was wir auf diesem Gebiete wissen, zur Besprechung gelangt; allerdings ist eine Anzahl von Abhandlungen ausser acht gelassen worden, doch würde durch ihre Einführung nichts gewonnen sein. Es bleibt nur noch übrig, einige Schlussfolgerungen aus der Theorie anzuführen. Als Ausgangspunkt derselben hat man die Frage: „Gibt es noch andere Lösungsmittel als Wasser, welche dissociierend auf ein in ihnen gelöstes Salz wirken?“ zu beantworten.

Es hat sich gezeigt, dass es in der That noch eine Reihe von Flüssigkeiten, die diese Eigenschaft besitzen, gibt, und zwar hat Nernst[1]) die folgende Regel aufgestellt. Die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels läuft parallel seiner Dielektrizitätskonstante. Eine Zusammenstellung einiger Daten über diese Konstante ist in der folgenden Tabelle zu finden.

H_2O_2	92,8	$C_5H_{11}.OH$	16
HCN	90	$C_6H_5.NH_2$	7,28
H_2O	81	$CH.Cl_3$	5,0
$H.COOH$	62	$(C_2H_5)_2O$	4,35
$C_6H_5.NO_2$	36	CS_2	2,58
$CH_3.OH$	32	C_6H_6	2,3
$C_2H_5.OH$	26		

Man hat demnach zu erwarten, dass H_2O_2 und HCN noch stärker dissociierend als das Wasser wirken, was auch thatsächlich durch die Erfahrung bestätigt worden ist. Die Alkohole dagegen müssten nach der Tabelle diese Eigenschaft in einem geringeren Masse besitzen,

[1]) W. Nernst, Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht. Zeitschr. phys. Chem. **13**, 531—536 (1894).

während Benzol und Schwefelkohlenstoff einen in ihnen gelösten Körper fast gar nicht spalten dürften. Diese Vermutungen haben sich alle als richtig erwiesen. Wir können daher sofort zur Besprechung der Absorptionserscheinungen übergehen.

Man darf erwarten, dass die Spektren irgend eines Salzes in C_6H_6 oder CS_2 gelöst sich sehr ähnlich sein werden, wenn sie sich in demselben Molekularzustand in den Lösungen befinden, was durch kryoskopische Messungen leicht festzustellen ist. Die Spektren in Wasser und Alkohol wären meist von denen in Benzol verschieden, wenn nicht das Molekül eine ähnliche Absorption wie das färbende Ion ausübte. Man könnte noch eine Reihe anderer Schlussfolgerungen mit einiger Wahrscheinlichkeit ziehen, die aber nicht weiter angeführt zu werden brauchen [1]).

Es liegt hier ein ebenso fruchtbares Gebiet wie das im vorigen Teil besprochene vor uns, welches noch der Bearbeitung harrt. Die Versuche dürften aber nicht nur qualitativer Natur sein, sondern die Lichtabsorption müsste in allen Fällen quantitativ gemessen und die Zahlen, die man dann aus den Messungen erhalten würde, miteinander und mit der Theorie verglichen werden. Ein Vergleich dieser Versuchsergebnisse mit denen an den festen Körpern gewonnenen würde wohl auch sicher interessante Resultate mit sich bringen. Die gleichzeitige Untersuchung über den physikalischen Zustand des gelösten Moleküls ist unbedingt notwendig [2]). Man könnte auch die Schustersche Anschauung auf ihre Richtigkeit prüfen.

Wir würden später wohl finden, dass zwischen dem Spektrum einer Substanz in irgend einem Lösungsmittel und der Dielektrizitätskonstante des letzteren eine gewisse Beziehung besteht.

Es ist wohl selbstverständlich, dass, falls ein Lösungsmittel eine eigene Absorption besitzt, diese dann auch in Betracht gezogen werden muss; ebenso ist zu beachten, dass auch die verschiedenen Flüssigkeiten nicht für alle Strahlen gleich durchlässig sind. So fanden z. B. Hüfner und Albrecht [3]), dass eine Wasserschicht bei 17 bis 18°, bei den angegebenen Wellenlängen, die folgenden Prozente des einfallenden Lichtes durchlässt für eine Schichtlänge von 180 cm.

---

[1]) Siehe noch die Arbeit von G. Carrara und A. Minozzi, Referat in den Fortschr. der Physik **53** (1), 220 (1897).

[2]) Siehe z. B. die Arbeit von H. Ley, Zeitschr. phys. Chem. **22**, 77 bis 84 (1897).

[3]) G. Hüfner und E. Albrecht, Ueber die Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge. Wied. Ann. **42**, 1—17 (1891).

λ	%	λ	%
671—658	49,25	531—523	92,27
640—622	60,17	510—502	92,63
611—593	63,70	491—483	93,58
582—571	81,50	471—465	95,19
557—546	87,29	452—446	95,06

Wir wollen hiermit die Betrachtungen über den Einfluss des Lösungsmittels schliessen.

VII. Einfluss der Temperatur auf die Absorption.

Ueber diesen Gegenstand liegt eine ganze Anzahl von Abhandlungen vor. Die erste Angabe darüber scheint von Schönbein[1]) herzurühren. Derselbe beobachtete, dass Lösungen von $FeCl_2$ oder $Fe(NO_3)_2$ bei 0^0 farblos, bei 20^0 hellgrün, bei 50^0 dunkelgrün gefärbt waren. Eine Lösung von $KMnO_4$ war bei -50^0 nur noch hellrot gefärbt und bei -100^0 farblos. Lösungen von Chromaten, sowie Bichromaten verloren bei niedriger Temperatur auch bedeutend an Farbe.

Eine grosse Reihe von Beobachtungen hat der vor kurzem hingeschiedene Forscher Dr. J. H. Gladstone[2]) ausgeführt. Wir brauchen die Resultate nicht einzeln zu besprechen, es wird genügen, sie zusammenzufassen. Durch Temperaturerhöhung wurde das Absorptionsvermögen gesteigert, manchmal fand auch eine Veränderung im Charakter der Absorption statt. Solche Veränderungen sind nie permanenter Natur, denn bei der Abkühlung tritt der ursprüngliche Zustand wieder ein. Es kann also keine dauernde chemische Aenderung vor sich gegangen sein, doch könnte eine solche wohl während des Erwärmens in einigen Fällen stattgefunden haben. Es schien aber ziemlich allgemein zu sein, dass heisse Lösungen mehr Strahlen absorbieren, als kalte Lösungen.

Schiff[3]) untersuchte die Lösungen von 40 bis 50 Salzen und

---

[1]) F. Schönbein, Chemisch-physikalische Mitteilungen. Journ. prakt. Chem. **55**, 129—163 (1852), von Seite 135 an.

[2]) J. H. Gladstone, On the effects of heat on the colour of dissolved salts. Phil. Mag. (IV) **14**, 423—426 (1857).

[3]) H. Schiff, Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Intensität der Farbe von Lösungen. Lieb. Ann. **110**, 203—208 (1859).

fand, dass mit nur sehr wenigen Ausnahmen die Farbenintensität bei steigender Temperatur zunahm.

Sehr ausgedehnt waren die Beobachtungen an den Rhodaniden von Eisen und Kobalt, auf die noch zurückzukommen sein wird. Der Schlusssatz der Schiffschen Abhandlung lautet wie folgt:

„In Bezug auf die vergrösserte Farbenintensität erhitzter Lösungen mag noch bemerkt werden, dass sich dieselbe nach der atomistischen Anschauungsweise von der Natur der Lösungen nicht erwarten liesse. Nach der atomistischen Betrachtungsweise müssten sich die in Lösung befindlichen Atome bei höherer Temperatur mehr auseinander entfernen, der gleiche Raum müsste weniger färbende Atome enthalten, und es wäre eher eine Verminderung der Farbenintensität vorauszusehen, während doch das Experiment gerade das Gegenteil ergibt."

Wir wissen jetzt, dass dies alles falsch ist.

Feussner[1]) fand auch, dass mit steigender Temperatur das Absorptionsvermögen zunahm.

Mitunter, z. B. bei $CuCl_2$, war auch eine Verschiebung der Streifen nach Rot hin zu bemerken.

Nach Melde[2]) änderten sich die Spektren der Lösungen von Fuchsin, Karmin und Anilinblau nicht, während bei K_2CrO_4, $FeCl_3$ und Pikrinsäure wieder eine Verschiebung nach Rot stattfand.

Aus Beobachtungen an etwa 15 Salzen konnte Houston[3]) denselben Schluss über die Richtung der Verschiebung ziehen.

Morton und Bolton[4]) geben in ihren Abhandlungen über die Uransalze an, dass das Spektrum des Uransulfats, sowie das des Doppelsalzes mit Natriumsulfat keine Aenderung durch Erwärmen erleide. Bei den anderen Salzen dagegen war eine Aenderung zu konstatieren.

Hartley[5]), sowie auch Russell[6]) haben uns eine Reihe wert-

---

[1]) Feussner, Referat in Zeitschr. f. Chem. N. F. **1**, 448 (1865).

[2]) F. Melde, Pogg. Ann. **126**, 264—285 (1865).

[3]) E. J. Houston, C. N. **24**, 177 und 182 (1871).

[4]) H. Morton and H. C. Bolton, loc. cit.

[5]) W. N. Hartley, Preliminary notice of experiments concerning the chemical constitution of saline solutions. Proc. Roy. Soc. **22**, 151 und 241—243 (1874). Derselbe, On the action of Heat on the Absorption-spectra and Chemical Constitution of Saline Solutions. Ib. **23**, 372 (1876), auch Phil. Mag. (V) **1**, 244—245 (1876). Derselbe, Dasselbe Thema. Trans. Roy. Dublin Soc. (II) **7**, Teil VIII (1900).

[6]) W. J. Russel, On the Absorption-spectra of Cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **32**, 258—272 (1881). Derselbe, On the molecular Constitution of a Solu-

voller Beobachtungen an Kobaltsalzen hinterlassen, auf welche verwiesen sei.

Walter[1]) fand auch, dass bei fluorescierenden Substanzen das Fluorescenzvermögen, sowie das Absorptionsvermögen von der Temperatur abhängig seien.

Eine falsche Erklärung für diese Temperatureinflüsse hat Ackroyd[2]) gegeben. Er meinte, dass in allen Fällen die Farbenänderungen durch die Annahme von atomistischen oder molekularen Bewegungen erklärt werden können.

Wie man sieht, sind diese älteren Beobachtungen nur qualitativer Natur. Quantitativ hat Bremer[3]) gearbeitet. In seiner Abhandlung befindet sich auch eine Zusammenstellung der älteren Litteraturangaben.

Es wurden 25 Salze — organische und anorganische — der Prüfung unterworfen, und in meist allen Fällen verschob sich das Dunkelheitsmaximum nach Rot. Es müssten nun die Absorptionsverhältnisse an irgend einer Stelle des Spektrums sich ändern.

„Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine grössere Lichtabsorption sich geltend machen als bei niederer Temperatur, und es muss in diesem Falle der gefundene Wert für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.“

Diese Arbeit ist, wie es scheint, nur als Dissertation erschienen; doch hat Krüss[4]) einen Auszug aus ihr veröffentlicht.

Das experimentelle Material, welches die älteren Forscher gesammelt haben, ist ja vielleicht an und für sich wertvoll, doch ist

---

tion of Cobaltous Chloride. Brit. Ass. Report. 991 (1885). Derselbe, Spectroscopic Observations on the Dissociation of Cobaltous Chloride. Chem. News. **51**. 259—260 (1894).

[1]) B. Walter, loc. cit.

[2]) W. Ackroyd, Metachromism. Chem. News. **33**, 60 und 34, 75 (1876).

[3]) H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren desselben. Dissertation, Erlangen (1890).

[4]) G. Krüss und H. Krüss, Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Zeitschr. anorg. Chem. **1**, 104—125 (1892).

demselben fast nie auch nur eine Spur von theoretischen Erklärungen beigegeben; findet sich wirklich einmal eine solche, so ist sie immer falsch [1]).

Die erste ernste Arbeit nach dieser Richtung stammt wohl von Ley [2]). Er hat die Farbenänderungen bei Lösungen von Kupferchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln — Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin — untersucht, aber gleichzeitig, und hier liegt der grosse Wert der Arbeit, Auskunft über den Zustand der Substanz in Bezug auf Dissociation u. s. w. in Lösung gegeben.

Wie bekannt, wandelt sich die blaue Lösung beim Erwärmen in Grün um, und zwar ist die Umwandlungstemperatur um so niedriger, je grösser die Konzentration. So war z. B. bei einer wässrigen Lösung von $v = 0{,}5$ die Temperatur, bei welcher die Lösung deutlich grün wurde, 45°, während bei $v = 0{,}6$ sie 60° betrug.

Die Erklärung ist die, dass bei steigender Temperatur die Dissociation abnimmt und sich daher die Farbe wieder von der des Kupferions in die des $CuCl_2$-Moleküls umwandelt.

Aehnliche Betrachtungen erklärten auch die Erscheinungen in anderen Lösungsmitteln, wobei manchmal Polymerisation stattfand und beim Pyridin wahrscheinlich eine komplexe Verbindung zwischen dem Pyridin und dem Salz gebildet wurde.

Wenn wir diese Erklärungen auf die älteren Beobachtungen anwenden, so ist leicht zu ersehen, dass in vielen Fällen, wo das Molekül eine grössere Absorption als das Ion ausübt, die ganzen Erscheinungen durch eine Annahme des Rückgangs des Dissociationsgrades eine erste Erklärung finden werden.

Das ist aber nicht alles. In anderen Fällen, speziell bei den Chrom-, Kobalt- und Eisensalzen, kann eine solche einfache Erklärung nicht richtig sein; wir müssen unsere Ueberlegungen ausdehnen und eine andere Auffassung suchen.

Das hat nun in allerletzter Zeit Donnan [3]) gethan. In einer Arbeit über dieses Thema, welche in Gemeinschaft mit Bassett und Fox ausgeführt wurde, ist gezeigt worden, dass diese Farbenänderungen

---

[1]) Vergl. z. B. Wolchonsky, Fortschr. der Physik **54** (2), 58 (1898), der die Verschiebung durch Anwendung des Dopplerschen Prinzips erklären will.

[2]) H. Ley, Beiträge zur Konstitution der Salzlösungen. Zeitschr. phys. Chem. **22**, 77—84 (1897).

[3]) F. G. Donnan, H. Bassett and C. J. J. Fox, The colour changes exhibited by the chlorides of cobalt and some other metals, from the standpoint of the theory of electro-affinity. Journ. Chem. Soc. **81**, 939—956 (1902).

durch Dissociation oder Bildung komplexer Anionen veranlasst werden. Die Arbeit ist für uns von sehr grosser Bedeutung und deshalb wollen wir die Ergebnisse derselben eingehend betrachten.

Abegg und Bodländer[1]) haben gezeigt, dass die Komplexionen in der anorganischem Chemie eine grosse Rolle spielen. Man versteht darunter solche Ionen, in denen „eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutralteil)" gebildet wird.

So können wir z. B. für Chlorkobalt entweder

$$CoCl_2 + Cl' = CoCl_3'$$

oder

$$CoCl_2 + 2(Cl') = CoCl_4''$$

haben.

$CoCl_3'$ und $CoCl_4''$ sind dann als Komplexionen aufzufassen. Ueber die Verhältnisse, welche die Bildung dieser Komplexe begünstigen, muss auf die Arbeit von Abegg und Bodländer verwiesen werden.

Die Donnansche Arbeit enthält eine vollständige Zusammenstellung der bisher erschienenen Arbeiten, welche diese Frage, sei es vom theoretischen oder experimentellen Standpunkte, behandelt haben mit kurzer Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Die ersten Zeilen der Abhandlung lauten in Uebersetzung folgendermassen:

„Der bekannte rote feste Körper[2]) ist das Hexahydrat, welches beim Wasserverlust in die niederen Hydrate übergeht, die in ihren Farben zwischen Rotviolett und Blauviolett liegen. Das wasserfreie Salz, wie es durch Sublimation in einem Chlorstrom entsteht, ist von himmelblauer Farbe. Die Farbe einer wässrigen Lösung kann rot, violett oder blau sein, je nach der Konzentration und Temperatur. Die Farbe wird um so blauer, je höher die Temperatur, oder je stärker die Konzentration ist. Durch Zufügung von Chloriden der ausgesprochenen basischen Metalle können die roten Lösungen in Blau umgewandelt werden. Chlormagnesium und Chlorcalcium sind in dieser Beziehung besonders wirksam, Chlorkalium und Chlornatrium haben eine geringere Wirksamkeit. Die Chloride von Zink, Quecksilber, Antimon, Zinn u. s. w. wirken in der entgegengesetzten Richtung, d. h. sie wandeln die blauen Lösungen in Rot um, und es ist dabei gleichgültig, ob die blauen Lösungen durch Zufügung eines der erstgenannten Salze oder durch Erwärmen dargestellt werden.

---

[1]) R. Abegg und G. Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik. Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 453—499 (1899).

[2]) Es ist hier von dem Kobaltchlorid die Rede.

Die Salzsäure ist für die Darstellung von blauen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur noch wirksamer als Chlorcalcium oder Chlormagnesium.

Was nun die anderen Lösungsmittel betrifft, so kann bemerkt werden, dass sehr verdünnte Lösungen in Methylalkohol rötlich sind und den wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur ähneln, während konzentrierte Lösungen blau sind. Die Lösungen in Aethylalkohol dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur immer blau."

Es wird dann gezeigt, dass die alte Hydrattheorie, sowie die Anschauungen von Engel, Bersch und Ostwald nicht zutreffend sind.

Nach der Hydrattheorie [1]) ist die blaue Farbe dem wasserfreien Salz oder einem niederen Hydrate zuzuschreiben, während die rote Farbe dem Hexahydrat angehört.

Da aber $ZnCl_2$ und $CaCl_2$ beide im entgegengesetzten Sinne wirken, so meint Engel [2]), dass die Farben durch Bildung von Doppelhaloiden zu erklären sind.

Bersch [3]) dagegen nimmt an, dass zwei isomere Kobaltsalze existieren, doch ist diese Theorie ganz sicher falsch.

Ostwald [4]) stützt sich auf die Ionentheorie und meint, das Kobaltion sei rot, während das ungespaltene Salz blau ist.

Diese Theorien haben sich aber alle als ungenügend gezeigt, und deshalb nimmt Donnan an, dass die blaue Farbe einem Komplex ($CoCl_2 . xCl$) zuzuschreiben ist, während das Kation des Kobalts rot ist.

Diese Anschauung findet durch elektrolytische Versuche eine gute Bestätigung. Wird nämlich eine blaue oder rote Lösung elektrolysiert, so wandert die blaue Farbe nach der Anode, die rote nach der Kathode.

Aus Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen in wässrigen und alkoholischen Lösungen konnte die Existenz von Komplexionen auch bestätigt werden.

Das Verhalten der Chloride von Zn und Ca kann nun leicht erklärt werden. Zink hat eine grosse Tendenz, Komplexe zu bilden, während dies beim Calcium nicht der Fall ist. In der Zinklösung haben

---

[1]) Diese ist sehr alt. Sie wurde schon von Babo im Jahre 1857 vorgeschlagen.

[2]) Engel, Siehe die Referate, Centralblatt 1891 (II), 338, 417 und 649.

[3]) J. Bersch, Centralblatt 1868, p. 332—334.

[4]) W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, p. 620.

wir dann $Co^{\cdot\cdot}$- und $ZnCl_4^{''}$-Ionen. Sie ist daher rot. In der Calciumlösung haben wir $Ca^{\cdot\cdot}$- und $CoCl_4^{''}$-Ionen, diese ist daher blau.

Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass die Farbe des undissociierten Kobaltchlorids ebenfalls blau ist; oder dieses Salz könnte als $Co.(CoCl_4)$ betrachtet werden, dessen Farbe dann durch die grosse Absorption im roten Teil des Spektrums der $(CoCl_4)$-Gruppe bedingt werden könnte.

Auf ganz analoge Weise können die Farbenerscheinungen beim Eisenchlorid und beim Kupferchlorid erklärt werden.

Wir haben also in dieser Arbeit von Donnan und seinen Mitarbeitern eine sehr wertvolle Ergänzung zu unseren Kenntnissen sowohl über die Kobaltsalze als über die Dissociationstheorie erhalten; gleichzeitig ist daraus deutlich zu ersehen, welche grosse Bedeutung die Untersuchungen über den physikalischen Zustand des gelösten Körpers für die Erklärung von den Erscheinungen der Lichtabsorption haben.

Die Arbeit kann als Modell für die Arbeiten der Zukunft empfohlen werden [1]). —

Es bleibt jetzt noch übrig, das im Vorstehenden besprochene Material zusammenzustellen, um in anschaulicher Weise den jetzigen Zustand unserer Kenntnisse über die Lichtabsorption in Lösungen und die Beziehungen der experimentell gefundenen Thatsachen zu der Dissociationstheorie darzustellen. Diese kurze Zusammenfassung soll Gegenstand des letzten Teiles dieser Schrift sein.

Es wird vielleicht aufgefallen sein, dass die Farbenänderungen der Chromsalzlösungen gar nicht besprochen wurden. Dies ist aber absichtlich geschehen, weil die Chromsalze eine ganz besondere Behandlung beanspruchen.

Kurz gefasst kann man sagen, dass die violetten Lösungen durch Erwärmen in grüne Lösungen umgewandelt werden. Die Ansichten über den Grund dieser Farbenänderungen weichen sehr voneinander ab. Was das Chromchlorid betrifft, so ist die Frage, wie es scheint, von Werner und Gubser [2]) gelöst worden. Auf ihre Abhandlung muss auch für eine Zusammenstellung der älteren Litteratur verwiesen werden.

---

[1]) Ueber den Einfluss der Temperatur siehe noch J. G. Mc. Gregor. Fortschr. d. Physik **48** (2), 71 (1892).

[2]) A. Werner und Al. Gubser, Ueber die Hydrate des Chromchlorids. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1579—1604 (1901).

Werner und Gubser haben feststellen können, dass es zwei Hydrate der Formel $CrCl_3 + 6H_2O$, ein grünes und ein graublaues, sowie Hydrate mit 10 und 4 Molekülen Wasser gibt. Die Umwandlung des grünen Hexahydrats konnte durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Es ergab sich, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur wesentlich kleiner wird. Aus Gefrierpunktsbestimmungen, sowie aus Versuchen über die Fällbarkeit der Chloratome konnte gezeigt werden, dass das blaue Salz in Lösung in 4 Ionen zerfällt, während bei dem grünen Salz nur 2 Ionen vorhanden sind. Die Konstitution der Salze kann dann folgendermassen dargestellt werden: für das violette Salz $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, und für das grüne Salz

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O.$$

Da das grüne Salz in das Tetrahydrat, ohne eine von seinen charakteristischen Eigenschaften zu verlieren, übergehen kann, so scheint es, dass wirklich in diesem Falle zwei Wassermoleküle anders gebunden sind als die anderen. Es ist nicht möglich, auf die Einzelheiten dieser Arbeit einzugehen, und muss daher für diese auf das Original verwiesen werden.

Mit den anderen Chromsalzen sind keine solchen erschöpfenden Versuche gemacht worden. Sie scheinen sich jedoch ähnlich zu verhalten und die Farbenänderungen bei ihnen werden sich wohl in ähnlicher Weise erklären lassen.

Folgender Versuch könnte vielleicht von Interesse sein. Wenn man eine violette Chromalaunlösung in einem Ueberführungsapparat elektrolysiert, so findet man, dass nach einiger Zeit die Lösung an der Kathode vollständig grün geworden ist. Die Lösung in dem mittleren Teil des Apparates bleibt violett, während an der Anode sich eine gelblich-braune Lösung bildet, die aber scheinbar kein Chromation enthält. Es wäre interessant gewesen, diese Versuche in ausgedehnterem Masse und auch mit anderen Chromsalzen fortzusetzen, doch hat es leider an Zeit gefehlt, dieses Problem durchzuführen. Durch Untersuchung der Lösungen an der Kathode und an der Anode könnte sicher vieles über die Konstitution der Chromverbindnngen gelernt werden. Der grosse Wert von Ueberführungsversuchen ist schon bei Erwähnung der Donnanschen Arbeit[1]) hervorgehoben worden.

---

[1]) Siehe p. 71.

VIII. Kurze Zusammenfassung des Vorhergehenden.

In Bezug auf das Beersche Gesetz haben wir gesehen, dass, wo überhaupt brauchbare Messungen vorhanden waren, diese immer zu Gunsten der Dissociationstheorie ausfielen. Die Versuche von Bernard und Beer können wir ausser acht lassen, da sie zu unexakt sind, ebenso die von Zöllner, die an zu komplizierten Mischungen vorgenommen wurden. Bunsens und Roscoes Versuche waren mit roter Tinte angestellt. Diese ist gewöhnlich mit Eosin (Na-Salz) gefärbt, die Lösung würde daher meist nur Ionen enthalten haben, und in diesem Falle hätte man eine Bestätigung des Gesetzes erwarten können. Die Versuche am Cyanin, welches wahrscheinlich als Jodid zur Anwendung kam, sind zu unbestimmt, um sie gebrauchen zu können. Bei den Vierordtschen Versuchen am Fuchsin hat sich das Gesetz in der modifizierten Form, d. h. unter Berücksichtigung der Dissociation bestätigt.

Bei Glans Beobachtungen mit Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff hat es sich auch gezeigt, dass das Beersche Gesetz auf die letztere Lösung besser anwendbar sei, als auf die in Alkohol, wie auch wieder zu erwarten ist, weil in Schwefelkohlenstoff fast keine Dissociation stattfindet.

Die Knoblauchschen Versuche, bei welchen sehr grosse Konzentrationsunterschiede in Betracht kamen, sind nicht einwandsfrei, und daher kann die von ihm gelieferte scheinbare Bestätigung des alten Gesetzes nicht ohne weiteres Gültigkeit beanspruchen.

Wir haben auch gesehen, dass, wo überhaupt Versuche angestellt wurden, die die Lichtabsorption mit der Ionentheorie verbanden, diese die Theorie gestützt haben. So war es bei Wagner, Donnan und Ewan der Fall. Die ersten Versuche von Magnanini konnten eine befriedigende Erklärung finden, indem angenommen wurde, dass das undissociierte Molekül dieselbe Absorption wie das Ion ausübte.

Was die andere Seite der Theorie betrifft, d. h. das Verhalten eines gefärbten Ions mit anderen Ionen zusammen, so sind die klassischen Versuche von Ostwald an etwa 300 Salzen so überzeugend, dass niemand behaupten wird, dass die Theorie in diesem Fall nicht gültig sei.

In den Paragraphen über den Einfluss des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels haben wir gesehen, dass die meisten Daten darüber nicht brauchbar sind; wo solche aber vorhanden sind, sind

sie mit den Schlussfolgerungen der Theorie im Einklang. Es muss also auf diesem Gebiete noch viel brauchbares Material herbeigeschafft werden, doch sei ganz besonders betont, dass Beobachtungen an den Spektren der Lösungen ohne eine gleichzeitige Auskunft über den Zustand der Substanz in diesen Lösungen keinen Wert haben und deshalb nicht angestellt zu werden brauchen. Ferner ist die Vermutung ausgesprochen worden, dass wahrscheinlich eine Beziehung zwischen Spektrum und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels existiert. Die Schustersche Hypothese muss auch noch auf ihre Haltbarkeit geprüft werden.

Die einzigen Versuche, welche den Einfluss der Temperatur in wissenschaftlicher Weise berücksichtigt haben, sind die von Ley und von Donnan und seinen Mitarbeitern. Alle Arbeiten der Zukunft, welche dieses Thema behandeln, sollten nach dem dabei befolgten Schema gemacht werden. Die Theorie hat sich hier wieder bestätigt, doch war es notwendig, die Bildung von Komplexionen anzunehmen.

Fassen wir nun alles in allem zusammen, so ist zu ersehen, dass, obgleich eine ungeheure Menge Arbeiten auf diesem Gebiet der Lichtabsorption vorliegen, diese zum grossen Teil ziemlich wertlos sind, da sie die Frage nach der Dissociation kaum behandelt haben und nur qualitativer Natur sind. Es ist auf diesem Gebiete noch sehr viel zu suchen, und da die Frage nach der Lichtabsorption in verschiedenen Lösungen nicht nur für die Praxis, sei sie physikalischer, chemischer oder technischer Natur, sondern auch für die theoretischen Anschauungen der Molekularphysik, sowie der allgemeinen Chemie von bedeutendem Interesse ist, so ist zu hoffen, dass sich Forscher finden werden, welche sich mit dieser Frage weiter beschäftigen werden.

Schlussbemerkungen.

Es war Zweck der vorliegenden Abhandlung, den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie zu behandeln. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass, obgleich auf diesem Gebiet schon sehr viel geleistet worden ist, immer noch viele Lücken vorhanden sind, mit deren Ausfüllung die Forscher der Zukunft sich beschäftigen mögen. Wo aber überhaupt brauchbares Material vorliegt, hat dieses immer zur Bestätigung der Theorie benutzt werden können.

Die Zusammenstellung der ausserordentlich zahlreichen Litteraturangaben war sehr mühsam und zeitraubend, doch schien die Zeit ge-

kommen zu sein, dies endlich zu unternehmen. Noch eine Menge Abhandlungen sind ursprünglich notiert worden als diejenigen, die zur Besprechung gelangen sollten, doch war es absolut unmöglich, alle Arbeiten anzuführen. So sind z. B. die Arbeiten von Russell nur erwähnt worden, sie enthalten so viele Einzelheiten, dass man sie nicht kurz referieren kann.

Dasselbe gilt von den Arbeiten von Hartley, deren Inhalt aber meist in der allgemeinen Zusammenstellung des Verhaltens der Kobaltsalze eingeschlossen ist. Auch die unzähligen Arbeiten über das Spektrum des Chlorophylls von allerhand Pflanzen und von verschiedenen Farben konnten nicht berücksichtigt werden. Die bezüglichen Angaben stimmten fast nie miteinander überein, was bei einem solchen unbestimmten Körper wie dem Chlorophyll auch nicht anders zu erwarten war.

Noch andere Arbeiten haben sich als bloss qualitativer Natur oder ganz wertlos erwiesen, und einige, die in schwer zugänglichen Zeitschriften erschienen sind, haben hier vielleicht auch keinen Platz gefunden. Es ist aber zu hoffen, dass die bedeutendsten Abhandlungen angeführt worden sind, und dass genug gesagt worden ist, um zu zeigen, wie es mit dem gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse steht.

Es ist nur das sichtbare Spektrum behandelt worden. Im ultraroten Teil scheinen keine Messungen gemacht worden zu sein, und im Ultraviolett sind auch nur sehr wenige Versuche zu finden. Es fand aber Soret[1]), dass alle Nitrate im ultravioletten Teil des Spektrums genau dieselbe Absorption ausüben. Bei den Estern[2]) war diese Absorption nicht zu beobachten, weil keine NO_3-Ionen vorhanden sind. Demmering[3]) hat gefunden, dass Jodidlösungen die Absorption des Jodions zeigen, und bei Bromidlösungen war dies auch der Fall. Das Chlorion dagegen schien keine Absorption auszuüben.

Wenn die vorliegende Schrift als eine Zusammenstellung der wichtigsten Litteratur dienen kann, oder wenn sie Anregungen zu neuen Arbeiten gibt, so hat sie ihren Zweck erfüllt.

---

[1]) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses subtances. Compt. rend. **86**, 708—711 (1878).

[2]) J. L. Soret und A. Rilliet, Daselbst **89**, 747—749 (1879).

[3]) W. Demmering, Ueber Absorptionsspektra im Ultraviolett. Dissertation. Leipzig [Zeitschr. phys. Chem. **36**, 744 (1901) Referat].

Nachtrag.

Die folgenden Abhandlungen sind seit dem Einreichen des Manuskriptes erschienen, aber es war nicht gut möglich, sie während der Korrektur noch im Text anzubringen.

Hartley[1]) wendet sich gegen die theoretischen Schlüsse der Arbeit von Donnan, Basselt und Fox (S. 71), und meint, dass man immer noch die Bildung von Hydraten annehmen muss. Denselben Gedanken hat er in seinen Abhandlungen[2]) über die Absorptionsspektra der Nitrate und der Salpetersäure verwendet. Natürlich handelt es sich hier um die Lichtabsorption im Ultraviolett (S. 78), und die Arbeiten schliessen an die von Soret.

Auch Vaillant[3]) nahm die Existenz von Hydraten in Lösung an, doch war dies nicht notwendig. Man könnte in allen Fällen Komplexbildung annehmen.

Zu nennen sind noch zwei Abhandlungen über die seltenen Erden. Waegner[4]) fand, dass eine mit Phosphorsäure versetzte Lösung von Chlordidym ein anderes Spektrum besitzt, als eine rein wässrige Lösung, was aber weiter nicht merkwürdig ist.

Purvis[5]) untersuchte die Chloride und Nitrate von Erbium

---

[1]) W. N. Hartley, Journ. Chem. Soc. **83**, 401—405 (1903).

[2]) W. N. Hartley, Journ. Chem. Soc. **81**, 556—574 (1902); **83**, 221—246 und 658—666 (1903).

[3]) P. Vaillant, Ann. chim. phys. (7) **28**, 213—282 (1903).

[4]) A. Waegner, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3055—3058 (1903).

[5]) J. E. Purvis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 206—211.

und Didym und war genötigt, in den konzentrierteren Lösungen eine Komplexbildung anzunehmen.

Erwähnenswert ist noch die Beobachtung von Hartley[1]), dass das Spektrum des Pilokarpinnitrats für Pilokarpin nicht charakteristisch ist, da die Base, das Chlorid, Acetat und Sulfat es nicht zeigen, dass es vielmehr mit dem der Salpetersäure identisch ist.

---

[1]) W. N. Hartley, Proc. Chem. Soc. **19**, 122—124 (1903).

Das Vanadin und seine Verbindungen.

Von

Dr. **Fritz Ephraim,**

Privatdozent an der Universität Bern.

Mit 1 Abbildung.

I. Entdeckung, Verwendung, Vorkommen und Gewinnung des Vanadins.

Im Jahre 1801 entdeckte Del Rio[1]) im Bleierz von Zimapan ein neues Element, welches er Erythronium nannte, und über welches Alexander v. Humboldt[2]) 2 Jahre später an die Akademie der Wissenschaften zu Paris berichtete. Kurz darauf glaubte jedoch Collet Descotils[3]) nachgewiesen zu haben, dass das Mineral von Zimapan nur aus basischem Bleichromat bestehe, und da Del Rio selbst dieser Ansicht beitrat, so wurde das „Erythronium" lange Zeit nicht weiter untersucht. Erst 1830 wurde das Element fast gleichzeitig von Sefström[4]) und von Wöhler[5]) neu entdeckt. Die Priorität der Publikation muss Sefström zuerkannt werden, der es in dem Taberger Eisen, und besonders in dessen Frischschlacke in sehr geringer Menge vorfand, während Wöhler das Verdienst zukommt, das neue Element mit Del Rios Erythronium identifiziert zu haben. Sefström gab diesem neuen Element den Namen Vanadin, „lateinisch Vanadium, nach Vanadis, einem Beinamen der Freya, der vornehmsten Göttin in der nordischen Mythologie. Auch die vielen besonders schönen Farben, welche es seinen Auflösungen erteilt, gab Veranlassung, dieses Metall nach der Göttin der Schönheit, Vanadis, zu benennen."

Die erste ausführliche Untersuchung unternahm Berzelius[6]) im Jahre 1831 in einer Arbeit, welche eines der grössten Meisterstücke der gesamten chemischen Forschung bildet. Es gibt, ausser dem Kohlenstoff, wohl kein Element, welches eine grössere Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen zeigt, als das Vanadin, und es ist geradezu wunderbar, wie dieser grosse Forscher es ermöglicht hat, in einer einzigen Arbeit mit der geringen ihm zur Verfügung stehenden Menge Materials ein fast lückenloses Allgemeinbild der Chemie des Vanadins zu geben; mit Staunen erkennt man, wie fast alle, welche sich später

mit der Chemie des Vanadins beschäftigten, eigentlich nur geholfen haben, das Fachwerk des Riesenbaues auszufüllen, welchen Berzelius mit seiner ersten und einzigen Arbeit über das Vanadin aufgeführt hat, wie fast alle späteren Forschungsergebnisse über dieses Element in nuce schon in dieser klassischen Arbeit angedeutet sind. Dennoch hat auch Berzelius einen verhängnisvollen Fehler begangen, indem er den Sauerstoffgehalt des Vanadinoxyduls und des Vanadinoxytrichlorids übersah und infolgedessen das Atomgewicht der Elements unrichtig bestimmte. Der hierdurch hervorgerufene Irrtum, dass das Vanadin zur Gruppe des Chroms und Molybdäns gehöre, konnte erst fast 40 Jahre später (1867) durch die sorgfältigen Untersuchungen Roscoes[7]) beseitigt werden, welche die Zugehörigkeit des Vanadins zur Reihe des Phosphors bewiesen. Schon vorher hatten übrigens Rammelsberg[8]) und Schabus[9]) auf den Isomorphismus zwischen Vanadinit, Apatit und Pyromorphit hingewiesen.

Seitdem ist das Vanadin von zahlreichen Forschern aufs eingehendste untersucht worden, und man hat gerade in letzter Zeit der Erforschung seiner Verbindungen erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet. Mit Recht durften kürzlich Picini und Marino[10]) schreiben:

„Das Vanadin scheint in allen seinen Verbindungsformen ziemlich vollständig untersucht und . . . kann man nicht leicht voraussehen, wie künftige Untersuchungen, welche wohl die Geschichte dieses Elements erweitern werden, seine chemische Physiognomie wesentlich ändern oder derselben etwas wirklich Neues hinzufügen können."

Es dürfte daher an der Zeit sein, die Ergebnisse dieser Forschungen zusammenzustellen, zumal jetzt auch die Technik mehr und mehr beginnt, das Vanadin und seine Verbindungen zu verwerten.

In der Stahlindustrie scheint das Vanadin eine grosse Rolle spielen zu sollen und man beginnt bereits, es in grossem Massstabe zu gewinnen (vergl. S. 89). Eine sehr geringe Beimengung von Vanadin genügt, um dem Stahl überraschend günstige Eigenschaften zu erteilen. Die folgenden Zahlen mögen die Eigenschaften des Vanadinstahles erläutern[11]):

Zwei Stahlsorten, welche sonst gleich waren, von denen jedoch die eine 0,53 % Vanadin enthielt, zeigten folgende Unterschiede:

	mit Vanadin	ohne Vanadin
Zugfestigkeit	72,42	62,50
Elastizitätsgrenze	50,75	35,70
Dehnbarkeit	6,25	8,00
Querschnittsverringerung . .	5,90	7,80

Zugfestigkeit und Elastizitätsgrenze sind also sehr gewachsen, die Dehnbarkeit ist scheinbar etwas verringert.

Durch Ausglühen kann jedoch die Dehnbarkeit des Vanadinstahles ganz bedeutend erhöht werden, wie folgende Zahlen beweisen:

	Zugfestigkeit in t	Dehnbarkeit in %
Weicher Stahl	30	17
desgleichen mit 1% Vanadin	61	14
letzterer ausgeglüht	45	20

Die Eigenschaften des Schmiedeeisens werden durch Vanadinzusatz in folgender Weise beeinflusst:

	Zugfestigkeit in t	Dehnbarkeit in %
Schmiedeeisen	24,5	19
desgleichen mit 0,50% Vanadin, gehärtet	39	12
letzteres ausgeglüht	33,7	32

Diese Eigenschaften des Vanadinstahles sind geradezu überraschend günstig. Sollte ihre Richtigkeit sich bestätigen, so ständen wir, nach Emile Gautiers[11a]) Worten, schlecht und recht vor einer Revolution in der Stahlindustrie. Für Kriegsmaterialien und Werkzeugstahl mannigfaltiger Art[11]) dürfte man sich alsdann in kurzer Zeit nur noch des Vanadinstahles bedienen. —

Eine Reihe anderer Verwendungen des Vanadins gründet sich auf die leichte Reduzierbarkeit der Vanadinsäure, und die Reoxydationsfähigkeit der niederen Oxydationsstufen. Diese Eigenschaften machen die Vanadinverbindungen zu vorzüglichen Sauerstoffüberträgern, und werden in der Technik für verschiedene Zwecke ausgenutzt. So versetzt man z. B. zur Anilinschwarzfärberei Lösungen von 100 Teilen Wasser, 8 Teilen salzsaurem Anilin und 3,5 bis 4 Teilen Natrium- oder Kaliumchlorat mit geringen Mengen Vanadinsalz, welches alsbald eine quantitative Bildung von Anilinschwarz bewirkt[12]). (Ueber den schädlichen Einfluss fremder Salze auf diese Reaktion vergl. Witz und Osmond[13]).) Seit kurzem benutzt man auch das Vanadinpentoxyd als Sauerstoffüberträger bei der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren an Stelle des Platins[14]). Eine weitere Verwendung findet V_2O_5 als photographischer Entwickler[15]), ferner in der Sprengstofftechnik, in die es als oxydationsbeschleunigende Kontaktsubstanz neuerdings eingeführt worden ist.

Gemischt mit Natriumchlorat kommen Vanadinsalze unter dem Namen „Vanadin“ als pharmaceutische Spezialität in den Handel[16]); dieselben werden als Heilmittel bei Syphilis empfohlen. — Der Ein-

fluss der Vanadiumsalze auf das Wachstum der Pflanzen soll sehr günstig sein[17]) (vergl. jedoch Anhang); physiologisch wirkt Vanadylphosphat desinfizierend ähnlich dem Kaliumpermanganat[17]). — Aus Vanadaten und Gerbsäure erhält man eine waschechte, tiefschwarze Tinte[6]). — Schliesslich ist zu erwähnen, dass gewisse Vanadinverbindungen an Stelle des Blattgoldes Verwendung finden können[18]), sowie dass man Vanadinsalze zum Glasfärben benutzt. — In der analytischen Chemie dient Vanadinsäure zur Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin neben Ammoniak[19])[20]).

Bald nach der Entdeckung des Vanadins im Eisen von Taberg[4]) wurde dieses Element in den verschiedensten Mineralien aufgefunden. Das Vanadin gehört zu den verbreitetsten Elementen, kommt aber selten in erheblicher Menge vor. So findet es sich in vielen schwedischen, deutschen, englischen und amerikanischen Eisenerzen, in allen Bohnerzen[21]), vielen Magneteisensteinen, sowie in Meteoren; ferner in zahlreichen Kupfererzen, Psilomelanen, in Thonen, z. B. bei Giessen, im Rutil, sowie im Cerit[22]). Mehrfach wurde es im Uranpecherz beobachtet, zuerst von Wöhler[23]), der es auch im Gelbbleierz von Bleiberg fand. Im Bleierz von Leadville[24]) findet es sich zu 9,14%; in manchen Mimetesiten und Pyromorphiten, in Serpentinen, Basalten, sowie besonders in kieselsäureärmeren Eruptivgesteinen Nordamerikas[25]), in der Asche der Pflanzen[26]), in der Kohle[27]), in vielen Quellen[17]) u. a. m. Auch in zahlreichen technischen Produkten ist es nachgewiesen worden, so in roher Soda[28]), im Aetznatron[28]), im Natriumphosphat[29]), im Stab- und Roheisen[30]), vor allem aber in Hochofenschlacken[31]), aus welchen sich im Bedarfsfalle ungeheure Mengen von Vanadinsäure gewinnen lassen könnten. So könnten z. B. die Werke von Creusot allein jährlich 60 000 kg Vanadinsäure erzeugen[32]). Ueber die Verbreitung des Vanadins in Gesteinen vergl. u. a. Vogt[33]) und Hillebrand[25]).

Spezielle Vanadinmineralien sind: Pucherit $BiVO_4$, neutrales vanadinsaures Wismut; Dechenit $Pb(VO_3)_2$, neutrales metavanadinsaures Blei; Vanadinit $3Pb(VO_3)_2 . PbCl_2$, isomorph mit Pyromorphit; Vanadiolit, ein Calciumvanadat, Descloisit $(PbO, ZnO)_4 . V_2O_5 + H_2O$; Psittacinit, enthält noch Kupfer; Eusynchit $(Pb, Zn)_3(VO_4)_2$; Volborthit $(Cu, Ca, Ba)_3(OH)_3 . VO_4 + 6H_2O$, Mottramit $5(CuO, PbO) . V_2O_5 + 2H_2O$, Roscoelit, ein vanadinhaltiger Glimmer mit 21% V_2O_3, Lavroffit, ein Diopsid mit 4,2% Calciumvanadat; Ehlit, ein basisches Kupferphosphat mit 7% V_2O_5; Carnotit, ein wasserhaltiges

Kaliumuranvanadat; auch das Vorkommen von freiem Vanadinpentoxyd, V_2O_5, wurde beobachtet. — Von den sehr zahlreichen

Methoden zur Verarbeitung vanadinhaltiger Mineralien

mögen hier nur die wichtigsten hervorgehoben werden; nach allen diesen Methoden mit Ausnahme der zuletzt beschriebenen gewinnt man das Vanadin in Gestalt seines Pentoxyds, V_2O_5, oder als Ammoniumvanadat, $NH_4 . VO_3$, welches seinerseits durch Rösten in Vanadinpentoxyd überführbar ist.

Darstellung über das Oxytrichlorid $VOCl_3$[34]). Man mischt Vanadinit mit dem vierfachen Gewicht Lampenruss, rührt mit Oel zu einer Paste an, pulverisiert nach dem Trocknen und erhitzt das Pulver im Chlorstrome auf 210 bis 300°, wobei das Vanadin rasch und quantitativ als $VOCl_3$ herausdestilliert (l'Hôte). Zersetzt man dies Oxychlorid mit Wasser[35]), so erhält man V_2O_5 als hellgelbes Pulver, das häufig noch Kieselsäure enthält[7]), von der es durch Befeuchten mit Schwefelsäure, Einwirkenlassen von Flusssäuredämpfen und schliessliches Schmelzen gänzlich befreit werden kann[6]).

Manchmal ist die Vanadinsäure auch phosphorhaltig. Alsdann lässt sie sich nur reinigen[7]), wenn man sie mehrfach mit der gleichen Menge Natrium in einem eisernen Tiegel verpufft, und sodann mit Wasser auswäscht. Die Operation muss öfters wiederholt werden; geringe Mengen von Phosphorsäure lassen sich auch durch öfteres Umkrystallisieren des Ammoniumvanadats entfernen[7]). Ueber die Trennung von Wolframsäure vergl. S. 183.

Aus Frischeisenschlacke. Aus der Reihe der Verfahren, Vanadinpentoxyd aus Frischschlacke abzuscheiden (vergl. Sefström[4]), Wöhler[36]), Norblad[37]) u. a.), möge als das praktischste nur dasjenige von Petersen[38]) hier beschrieben werden: Man lässt 300 g feingepulverte (Taberger) Frischschlacke unter zeitweiligem Umrühren 24 Stunden mit 400 g HCl (1,18) stehen, füllt dann mit Wasser zu 1½ Liter auf, filtriert durch Leinwand und wäscht aus. Die Lösung wird dann mit etwas Eisen und Salzsäure reduziert und nach beendeter Wasserstoffentwickelung mit Natriumacetat, Natriumphosphat und Essigsäure bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden rotbraunen Farbe versetzt. Aus dem hierbei entstehenden Niederschlage, welcher Phosphate des Eisens, Chroms, Aluminiums und Vanadins enthält, kann man das letztere auf zwei verschiedene Weisen gewinnen.

a) Der Niederschlag wird mit ½ Teil Soda unter Umrühren auf einer eisernen Platte ½ bis ¾ Stunden zu heller Rotglut erhitzt, dann

mit Wasser ausgelaugt und die entstehende Lösung mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und zum Kochen erhitzt, bis sie hellgelb ist. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure wird mit Essigsäure angesäuert und aus der dunkelroten Lösung durch Eintragen von Salmiakstücken ein roter Niederschlag gefällt, der durch Lösen in heissem Ammoniak und Fällen mit Salmiak in Ammoniummetavanadat verwandelt wird.

b) Der Niederschlag wird mit $^3/_4$ Teilen K_2CO_3, sonst wie bei a) geglüht und weiter wie bei a) behandelt, nur wird die essigsaure Lösung statt mit Chlorammonium mit wenig Chlornatrium gefällt. Die Ausscheidung dauert einige Tage; der Niederschlag wird dann wie bei a) in Metavanadat verwandelt.

Um noch Spuren von Kiesel- und Phosphorsäure zu entfernen, erhitzt man das Ammoniumvanadat in einer Porzellanschale, bis es ziegelrot geworden ist, digeriert einige Zeit bei 110 bis 120° mit Salpetersäure und verjagt diese durch Erhitzen. Den Rest löst man in Ammoniak und engt die filtrierte Lösung zur Krystallisation ein.

Aus Permschem Roheisen gewann Fritzsche[39]) die Vanadinsäure auf folgende Weise: Das Eisen wurde in verdünnter Schwefelsäure digeriert, wobei sich sehr vanadinreiche körnige Rinden abschieden, die dann mit ihrem gleichen Gewicht von Salpeter erhitzt wurden, wobei die Masse von selbst ins Glühen geriet; nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser ausgezogen und auf Ammoniumvanadat verarbeitet. Dies wurde zur Befreiung von Kieselsäure in wässeriger Lösung mit Salpetersäure behandelt, die ausfallende Vanadinsäure wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die sich bald ausscheidenden Krystalle des schwefelsauren Salzes abfiltriert und in einer Platinschale geglüht, wobei reines Vanadinpentoxyd hinterblieb.

Aus Bessemerschlacken von Creusot. Diese Schlacken[32]), welche 1,92% Vanadinsäure enthalten, stammen aus dem Oolith von Mazenay. Sie werden grob zerkleinert und bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure ausgelaugt, bis die Lösung etwa 36 bis 37° B. enthält. Wird dieselbe alsdann verdünnt, neutralisiert und mit Alkaliacetat versetzt, so fällt ein graubläulicher Niederschlag aus, welcher neben anderen Phosphaten den grössten Teil des Vanadins als Tetroxydphosphat enthält. Wiederholt man das Verfahren, so enthält der Niederschlag nicht weniger als 20% Vanadin. Voraussetzung ist allerdings, dass der ursprüngliche Gehalt der Schlacke 1,5% betrug; ist dies nicht der Fall, so muss das Vanadin zunächst angereichert werden. Ueber das Anreicherungsverfahren vergl. das Original. Zur

Darstellung von Ammoniumvanadat wird dann das Phosphatpulver bei dunkler Rotglut geröstet, mit Ammoniakwasser extrahiert, bis zur Entfärbung gekocht und dann mittels NH_4Cl gefällt. 14 kg Schlacken liefern 250 g $NH_4 . VO_3$.

Aus Bauxit[40]). Das Mineral wird mit Salzsäure ausgezogen und der mit 1 Teil Aetznatron innig gemengte Rückstand zur dunklen Rotglut erhitzt. Alsdann zieht man mit siedendem Wasser aus, sättigt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtriert von der abgeschiedenen Thonerde ab und säuert mit verdünnter Schwefel- oder Essigsäure an. Beim Kochen fällt dann Schwefelvanadin aus, welches durch Rösten in Vanadinsäure übergeführt wird.

Aus Magnetit lässt sich Vanadinsäure nach einem komplizierten Verfahren von Edo Claassen[41]) gewinnen; besondere Schwierigkeiten scheint es hier zu bereiten, das Material chromfrei zu erhalten. Ueber eine zweite Methode zur Gewinnung reiner Vanadinsäure aus Magnetiten vergl. Pope[42]).

Aus Bohnerz. Man glüht[36]) eine innige Mischung des Erzes 1 Stunde lang schwach mit $^1/_3$ Gew.-Teil Salpeter und kocht mit wenig Wasser aus. Das gelbe Filtrat wird mit so viel verdünnter Salpetersäure versetzt, dass es noch schwach alkalisch ist, und von SiO_2 und Al_2O_3 abfiltriert. Alsdann wird reichlich Chlorbaryum zugesetzt, der ausfallende Niederschlag abfiltriert, und noch nass mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Aus der entstandenen rotgelben Lösung wird nach Sättigung mit Ammoniak und Konzentration mittels eines Stückes Chlorammonium wie üblich Ammoniumvanadat ausgeschieden. Aehnliche Verfahren vergl. [43]) [44]).

Aus mottramithaltigem Sandstein von Alderley und Mottram St. Andrews extrahierte Roscoe[7a]) die in Salzsäure löslichen Bestandteile, setzte zu der Lösung Chlorkalk, und fällte dann durch Kalkmilch Blei, Eisen, Arsen, Kupfer und Vanadin aus; der Niederschlag enthält noch Schwefel- und Phosphorsäure. 3 Centner desselben wurden mit dem vierfachen Gewicht Steinkohle fein gemahlen, zur Verflüchtigung des Arsens tagelang geglüht und sodann zur Ueberführung in Natriumvanadat 2 Tage lang unter Luftzutritt mit einem Viertel seines Gewichts an calcinierter Soda geröstet. Das ausgelaugte Vanadat wurde mit Salzsäure angesäuert, durch Einleiten von schwefliger Säure und dann von Schwefelwasserstoff das noch vorhandene Arsen ausgefällt und die blaue Lösung sorgfältig mit Ammoniak neutralisiert. Hierbei fiel Vanadintetroxyd aus, das in Lösung mit Salpetersäure oxydiert wurde. Aus der so erhaltenen rohen Säure wurde

mit Ammoniumkarbonat Alaunerde, Eisenoxyd und Calciumsulfat gefällt, aus deren Filtrat beim Eindampfen Ammoniumvanadat krystallisierte. Dieses wurde bei Luftzutritt geröstet, das zurückbleibende Pulver in Wasser suspendiert und Ammoniak eingeleitet. Die Vanadinsäure löste sich hierbei, während Kieselerde, Phosphate u. s. w. zurückblieben.

Aus Thon oder Ziegeln hat man mehrfach Vanadinpentoxyd dargestellt. Da diese Methoden aber nichts Neues bieten und praktischen Wert kaum besitzen, so seien sie hier übergangen.

Aus Uranpecherz. Gisecke[46]) empfiehlt, 100 Teile Pechblende mit 50 Teilen Schwefelsäure anzurühren, dann mit 12 bis 14 Teilen Salpetersäure, D. 1,4, zu oxydieren und in Wasser zu lösen. Die filtrierte Lauge wird in eine 60° warme Lösung von 1 Teil Soda in 10 Teilen Wasser gegossen, der dabei entstehende vanadinhaltige Niederschlag mit dem gleichen Gewicht Aetzkalklösung von spez. Gew. 1,2 in einer eisernen Schale zur Trockne verdunstet, in Wasser aufgenommen, und die Lösung nach dem Filtrieren mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Säuert man nun mit Salzsäure an, so fällt zuerst braunes Schwefelvanadin, dann gelbes Schwefelarsen. Ersteres wird feucht in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die grüne Lösung verdampft und die Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt dann mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak, filtriert heiss und lässt erkalten. Dabei scheidet sich ein Teil des Ammoniumvanadats aus, der Rest kann durch Salmiakzusatz gewonnen werden. — Nach Patera[47]) röstet man das Uranerz, um Schwefel, Arsen und Molybdän möglichst zu entfernen und glüht es 1 Stunde lang mit 15 % Soda und 2 % Salpeter. Beim Auslaugen dieser Masse gehen die Natronsalze der Arsen-, Vanadin-, Molybdän- und Kieselsäure in Lösung. Diese Lösung wird nach dem Ansäuern mit Galläpfelaufguss versetzt und dann mit Soda neutralisiert, wobei ein noch unreiner Niederschlag von gerbsaurem Vanadin ausfällt, welcher, getrocknet und geglüht, 30 % V_2O_5 enthält. Nach Šafařik[35]) erhitzt man nun gleiche Teile dieses unreinen Produktes mit einer Mischung von Soda und Salpeter zum Schmelzen, kocht die Schmelze mit Wasser aus und fällt aus der Lösung nach dem Eindampfen Ammoniumvanadat durch Salmiakstücke. Zur Reinigung (besonders von Wolfram) wird das abfiltrierte Salz nochmals mit Salmiak gefällt, oder bei Siedehitze mit verdünnter H_2SO_4 gelöst und die Lösung mit Oxalsäure reduziert und eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert Vanadylsulfat, aus welchem mittels Alkali V_2O_4 gefällt wird. Dies wird schliesslich durch Eindampfen mit Salpetersäure und Glühen wieder

in V_2O_5 verwandelt. Ein ähnliches Verfahren hat v. Hauer[48]) angegeben.

Aus Vanadinit. Man löst das Mineral in Salpetersäure, setzt Ammoniak, dann überschüssigen Schwefelwasserstoff zu, filtriert das abgeschiedene Schwefelblei ab und fällt aus der dunkelroten Lösung mittels Säuren Schwefelvanadin aus. Dies wird durch Rösten an der Luft in Vanadinpentoxyd verwandelt oder durch Verschmelzen mit kleinen Mengen Kaliumnitrat in vanadinsaures Kalium übergeführt, das in wenig Wasser gelöst und mittels Salmiakstücken in Ammoniumsalz verwandelt wird[36]). — Auch kann man das Mineral mit Kaliumbisulfat schmelzen und die Schmelze in Wasser lösen, wobei das Bleisulfat zurückbleibt[36]). — Oder man zersetzt das Mineral durch ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Alkohol, wäscht das Chlorblei mit Alkohol aus, dampft aus der blauen Lösung die Hauptmenge der Säure fort, macht mit Natronlauge alkalisch und oxydiert durch Einleiten von Chlor zur Pentoxydstufe[36]). — Schliesslich kann man den dunkelroten Rückstand, den man beim Eindampfen des Schwefelwasserstoffiltrats erhält, direkt mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat erhitzen. Nach dem Erkalten der kochend filtrierten Lösung krystallisiert Ammoniumvanadat[45]).

Als letzte sei diejenige Methode erwähnt, welche dazu dient, in grossem Massstabe das für die Vanadinstahlfabrikation notwendige metallische Vanadin in Gestalt einer Eisenlegierung aus Vanadinit abzuscheiden[11]). Diese Operation zerfällt in zwei Teile: 1. Abscheidung des Bleies und Ueberführung des Vanadins in Tetroxydhydrat. 2. Reduktion des Tetroxydhydrats zu Metall.

1. Abscheidung des Bleies etc. Man erhitzt sogenannten „Salpeterkuchen", ein Abfallprodukt der Schwefelsäurefabrikation, welches aus Natriumbisulfat und etwas freier Schwefelsäure besteht, zum Schmelzen und trägt in die geschmolzene Masse möglichst schnell unter lebhaftem Rühren etwa das halbe Gewicht zerkleinerten Vanadinits ein. Hierbei tritt zunächst heftiges Aufschäumen ein, allmählich aber verdickt sich die Masse und wird nach 20 bis 30 Minuten langem Erhitzen — wobei die Temperatur nicht zu hoch steigen darf — abgelassen. Die Schmelze erstarrt zu einem orangegelben Kuchen, der pulverisiert, in Wasser aufgeschwemmt, und unter Einleiten von Wasserdampf 3 bis 4 Stunden gut durchgerührt wird; zur Reduktion etwa vorhandenen Vanadats werden Eisenplatten in das Gefäss gehängt. Lässt man dann 4 bis 6 Stunden stehen, so scheidet sich der Inhalt des Gefässes in einen weissen Niederschlag, der aus Bleisulfat, Kiesel-

säure und unverändertem Erz besteht, und eine dunkelgrüne bis blaue Lösung, welche das Vanadin, neben Eisen, Mangan etc., in Gestalt eines Doppelsalzes $(VO)_2 . (SO_4)_3 + Na_2SO_4$, teilweise auch als $VO . OH . SO_4$ enthält; vielleicht ist auch HVO_3 anwesend. Diese Lösung wird abgehebert und so lange mit 25 %iger Natronlauge versetzt, als sich der entstehende schwarze oder graue, aus Eisen- und Vanadinhydroxyd bestehende Niederschlag noch vermehrt. Alsdann filtriert man den Niederschlag auf einer Filterpresse, wäscht ihn mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, und trocknet ihn in eisernen Trögen. Die so erhaltene schwarze Masse enthält ca. 18 % V_2O_5.

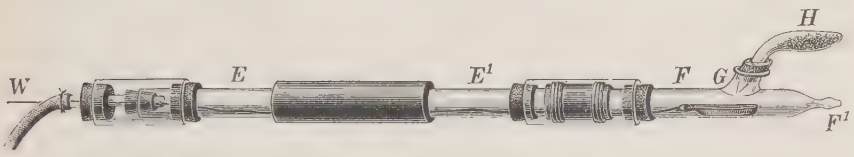
2. Reduktion der Oxyde. Dieselbe kann nach dem Goldschmidtschen Verfahren oder im elektrischen Ofen vorgenommen werden. Im ersteren Falle verwendet man ein Gemisch von 15 Teilen des erhaltenen Oxydes mit 4,5 Teilen gekörntem Aluminium, welches man mittels einer Zündpille aus 23 Teilen Na_2O_2 und 5 Teilen Aluminiumpulver entzündet. Man erhält auf diese Weise einen leicht zerbrechlichen krystallinischen Regulus, ähnlich metallischem Antimon, von der Zusammensetzung V : 14,9 %, Fe : 58,1 %, Al : 26 %, Si : 1,3 %. — Im letzteren Falle erhitzt man 8 Teile des Oxydgemisches, gut vermengt mit 2 Teilen gepulverter Holzkohle im Flammenbogen, der niemals unterbrochen werden darf, zum Schmelzen und trägt in die geschmolzene Masse allmählich 1 Teil Aluminium in Stücken ein, wobei jedesmal lebhafteste Reaktion stattfindet. Wenn alles Aluminium hinzugefügt und die Reaktion beendet ist, lässt man erkalten und erhält nach dem Zerbrechen des Tiegels einen Regulus von feinem, weissem, körnigem Bruch, dessen Gewicht ca. ein Drittel von dem der angewandten Oxyde beträgt und der 16 % Vanadin, 70 % Eisen, 2 % Silicium und 12 % Aluminiumkarbid u. s. w. enthält.

II. Das metallische Vanadin, seine Legierungen, Silicide, Karbide etc.

Metallisches Vanadin ist bisher in völlig reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Der Körper, welchen Berzelius[6]) für das Vanadinmetall ansah, bestand, wie spätere Forscher nachwiesen, aus dem Vanadinnitrid, VN, oder aus niederen Oxyden des Vanadins, Šafařik[49]) hielt ein Gemisch niederer Oxychloride, Johnston[45])

eine Vanadinsiliciumverbindung für reines Metall. Nach Cowper-Coles[50]) soll sich metallisches Vanadin ausscheiden, wenn eine siedende salzsaure Lösung von Vanadinsäure mit einer Kohlenanode bei einer Stromdichte von 18 bis 20 Amp. elektrolysiert wird, doch wird dies von anderer Seite bestritten. In Legierung mit Eisen[11]) lässt sich metallisches Vanadin mit Leichtigkeit erhalten und wird in grossem Massstabe zwecks Verarbeitung auf Vanadinstahl dargestellt (s. S. 90). Ueber Darstellung im elektrischen Ofen siehe Nachtrag. Einigermassen reines Vanadinmetall wurde jedoch bisher nur nach der Methode von Roscoe[7b]) durch Reduktion des Dichlorides VCl_2 im Wasserstoffstrom erhalten. Oxyde des Vanadins sind durch Wasserstoff nicht zu Metall reduzierbar. Ueber metallisches Vanadin mit ca. 5% Kohlenstoff vergl. S. 94. Das von Roscoe beschriebene Verfahren ist das folgende:

EE′ ist eine Porzellanröhre, die, in einem Hofmannschen Gasofen liegend, an der zu erhitzenden Stelle durch einen Mantel von Eisenblech geschützt wird. Sie ist durch die weite Röhre FF′ mit



einem Wasserstoffapparat verbunden, der eine Woche lang ununterbrochen im Gange bleiben kann; der Wasserstoff ist durch Waschen mit Bleiacetat, Silbernitrat und konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen, dann über glühenden Platinschwamm, schliesslich über Phosphorpentoxyd zu leiten. Die Schlauchverbindungen der Waschflaschen müssen zwecks gänzlicher Abhaltung der Luft noch mit Kupferdraht und Paraffin gedichtet werden; die Kautschukverbindung zwischen E′ und F wird ausserdem zur Dichtung mit einem kurzen Glascylinder umgeben und der Zwischenraum mit Quecksilber ausgefüllt. Eine ähnliche Vorrichtung ist am anderen Ende der Röhre angebracht. Der Tubulus G ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen die Röhre H geht, welche das Vanadinchlorid in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschlossen enthält; unter dem Tubulus befindet sich ein Platinschiffchen. Nachdem 12 Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat geströmt ist, wird die Röhre H herausgenommen, und, nachdem die Spitze abgeschnitten, rasch wieder in der aus der Figur ersichtlichen Lage in den Apparat eingeführt. Durch Drehen von H lässt man dann das Chlorid in das Platinschiffchen gleiten, welches

man vermittels des Drahtes WG in die Mitte der Porzellanröhre zieht, nachdem wiederum 6 Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat gestrichen ist, erhitzt man das Rohr auf helle Rotglut bis sich einige Stunden lang kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, und lässt dann im Wasserstoffstrom erkalten. Dauer des Versuches 40 bis 80 Stunden bei Verwendung von 1 bis 4 g VCl_2.

Man kann auch durch Reduktion der Chloride mit Natrium metallisches Vanadin erhalten [7b)7c)]. Vanadintetrachlorid, VCl_4, reagiert dabei unter Explosion, Di- und Trichlorid, VCl_2 und VCl_3, dagegen liefern bei Rotglut neben Trioxyd ein durch Schlämmen trennbares oxydhaltiges Metall mit 91 % V. Dasselbe wird beim Behandeln mit Wasserstoff bei Rotglut pyrophorisch.

Das aus VCl_2 und Wasserstoff gewonnene Metall [7b)7c)] ist unter dem Mikroskope mikrokrystallinisch, silberweiss, stark metallglänzend, und lässt sich zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressen. Es ist unmagnetisch, besitzt das spezifische Gewicht 5,5 bei 15°, wird beim Liegen an der Luft nicht verändert, geht aber bei gelindem Erhitzen an der Luft unter Erglühen in ein braunschwarzes Oxyd (V_2O?) über, das bei weiterem Erhitzen unter erneutem Erglühen über das schwarze Trioxyd und das blaue Tetroxyd in das braune Pentoxyd verwandelt wird. Beim Einstreuen in eine Flamme verbrennt es unter Funkensprühen. Vanadin ist von allen Metallen das am schwersten schmelzbare. Es wird von Salzsäure und kalter Schwefelsäure nicht angegriffen, löst sich in heisser konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber, in Fluorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung mit grüner Farbe und wird von Salpetersäure zu einer blauen Lösung oxydiert. Im Chlorstrom verbrennt das Metall zu Tetrachlorid, VCl_4, im Stickstoffstrom zu Nitrid, VN. Beim Erhitzen in Glas- oder Porzellangefässen bildet sich ein Silicid; Platingefässe werden gleichfalls angegriffen; die zur Darstellung benutzten Platinschiffchen werden dunkel und spröde, wenn sie nicht wiederholt an der Luft erhitzt und mit Säure oder Alkali ausgekocht werden. Bei der Darstellung absorbiert das Metall ca. 1,3 % Wasserstoff [7c)]. Es enthält stets einige Prozente Oxyd, da das Eindringen von Sauerstoff in den Apparat durch Diffusion bei der langen Dauer des Versuchs unvermeidlich ist. Reduziert man bei Weissglut, so ist die Diffusion noch stärker, und das Präparat enthält nur 95,8 % metallisches Vanadin.

Vanadin ist (ein-?), zwei-, drei-, vier-, fünf- (und höher?) wertig, die meisten seiner Verbindungen leiten sich von der Pentoxydstufe als der beständigsten ab, die Verbindungen der Tetroxydstufe sind im

allgemeinen auch noch ziemlich gut haltbar, die Dioxyd- und Trioxydverbindungen jedoch in hohem Grade oxydabel. In den recht beständigen Verbindungen der Pervanadinsäure nimmt man allgemein das Vanadin als fünfwertig an.

Atomgewicht: Eine einwandsfreie Bestimmung des Atomgewichts konnte erst ausgeführt werden, nachdem Roscoe erkannt hatte, dass der früher für metallisches Vanadin gehaltene Körper in Wirklichkeit Vanadinmonoxyd resp. Vanadinnitrid gewesen war. Dieser Forscher benutzte[7a]) zur Atomgewichtsbestimmung die schon von Berzelius[6]) sowie von Czudnowicz[44]) angewandte Methode der Reduktion des Vanadintrioxyds im Wasserstoffstrom zu Monoxyd und fand auf diese Weise für VO den Wert 67,3 (nach Berzelius 68,5). Die Versuchsanordnung war ähnlich wie zur Darstellung metallischen Vanadins. Als Mittel von vier Versuchen ergab sich für Vanadin das Atomgewicht 51,371. Durch Analyse des Oxytrichlorides $VOCl_3$ fand er als Mittel von 17 Bestimmungen 51,33.

Die spezifische Wärme des Vanadins wurde von Matignon und Monnet[51]) in einer Eisenvanadinlegierung zu 6,4, in der Aluminiumvanadinlegierung VAl zu 6,3 ermittelt.

Das Funkenspektrum des Vanadins wurde zuerst von Thalén[52]) gemessen, gründliche Untersuchungen über das Bogenspektrum haben Lockyer[53]), Rowland und Harrison[54]), Hasselberg[55]), sowie in jüngster Zeit Lockyer und Baxandall[56]) veröffentlicht. Nach den Untersuchungen der letzteren entsprechen die hellsten Linien des Vanadinspektrums den Wellenlängen:

Int. (Max. = 10)	λ	Int. (Max. = 10)	λ	Int. (Max. = 10)	λ
7	3890,30	9	4134,61	7	4560,89
10	3902,45	10	4379,44	8	77,33
8	4009,74	9	84,92	8	78,57
8	92,81	9	90,13	9	86,51
7	95,60	8	95,42	10	94,27
9	99,94	8	4400,47	7—8	4619,92
8	4109,89	7	41,90	7	4851,69
10	12,00	7	52,19	7	64,92
9	28,20	7	60,52	7	75,71
9	32,08	7	89,08	7—8	81,75
		7	4545,56		

Legierungen des Vanadins (vergl. auch Nachtrag): Legierung mit Eisen vergl. S. 90[11]). Eine sehr ähnliche Legierung mit

26,68% V, 1,69% Si und 71,63% Fe erhielten Matignon und Monnet[51]) auf ganz ähnliche Weise. Dieselbe ist glänzend weiss, von faseriger Struktur, und von den schwächsten Säuren angreifbar. Sie erteilt sogar Wasser nach einiger Zeit eine grüne Färbung.

Eisenvanadiumkarbid mit etwa 73% Fe, 18% V und 9% C wurde erhalten[57]), als die zur Darstellung einer 20% V enthaltenden Legierung berechneten Mengen von V_2O_5 und Fe_2O_3 im elektrischen Ofen 3 Minuten lang erhitzt wurden.

Eine Silberlegierung ist nicht darstellbar[57]).

Eine Kupferlegierung, enthaltend 96,52% Cu und 3,38% V, wurde auf ähnliche Weise, wie die Eisenkarbidlegierung gewonnen[57]). Sie ist bronzefarben, härter als Kupfer, hämmerbar und feilbar. Kupferlegierungen entstehen auch beim Behandeln der Vanadinsilicide mit geschmolzenem Kupfer.

Eine Aluminiumlegierung mit 2,5% V entsteht unter heftiger Reaktion, wenn in geschmolzenes Aluminium eine Mischung von Vanadinpentoxyd mit Aluminiumfeilspänen eingetragen wird[57]). Die Legierung ist sehr dehnbar und so weich, dass sie sich mit dem Nagel ritzen lässt. Eine zweite Legierung[51]), ungefähr der Formel VAl entsprechend, wurde in schön krystallisierten, grossen sehr glänzenden Blättern erhalten.

Vanadinkarbid, enthaltend 17 bis 25% Kohlenstoff[58]), entsteht durch Schmelzen von Vanadinpentoxyd im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt. D = 5,3. — Bei nur 2 Minuten langer Einwirkung eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt erhält man sogar eine nur 4 bis 5% Kohlenstoff enthaltende Schmelze[57]). Dieselbe besitzt weisse Farbe, glänzenden metallischen Bruch und das spezifische Gewicht 5,8 bei 20°. An der Luft verändert sie sich nicht, Chlor greift sie bei Rotglut an, in Sauerstoff verbrennt sie bei Rotglut unter Feuererscheinung, gegen Säuren verhält sie sich wie das Metall, Stickstoff verbindet sich leicht damit.

VC entsteht durch 9 bis 10 Minuten langes Erhitzen eines Gemisches von V_2O_5 und Zuckerkohle im elektrischen Ofen (900 Amp., 50 Volt[58]). Es bildet eine wohldefinierte, schön krystallisierte Verbindung, die höher schmilzt als Molybdän, sich bei sehr starkem Erhitzen verflüchtigt und härter ist als Quarz. D = 5,36. In Chlorgas verbrennt es unterhalb 500° zu einem flüssigen, leicht flüchtigen Chlorid, in Sauerstoff verbrennt es bei dunkler Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung. Auch mit Kaliumchlorat reagiert es bei Rotglut unter Feuererscheinung, in Stickstoff oder Ammoniakgas verbindet es sich

bei derselben Temperatur zu Nitrid, von gasförmiger Salzsäure, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff wird es jedoch nicht angegriffen; ebensowenig reagiert es bei der Temperatur des schmelzenden Glases mit Schwefel.

Vanadinsilicide. Erhitzt man metallisches Vanadin in Glas oder Porzellanröhren, so werden diese spröde und bedecken sich mit einem grauen, metallglänzenden Ueberzug, welcher aus Vanadinsilicid besteht[7b]); derselbe läuft an der Luft an, wird von Salzsäure nicht, von Salpetersäure kaum angegriffen. Aus Vanadinsilicid besteht ferner[45]) wahrscheinlich die metallähnliche, wie Wismut rötlichweisse, als Pulver graue Masse, welche sich bei starkem Glühen von Vanadinsäure im Kohlentiegel bildet. Sie ist schwer pulverisierbar, spröde, unmagnetisch und ein guter Leiter der Elektrizität. Auch bei der Darstellung des Vanadindichlorides soll sie sich bilden[7b]).

V_2Si[59]) entsteht in schlechter Ausbeute aus 120 g V_2O_3 und 14 g Si im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt. Als Hauptprodukt bildet sich ein amorpher, schwarzer, von Alkalien und Säuren nicht angreifbarer Körper. — Besser wird es dargestellt aus 2,1 Mol. V_2O_3, 2 Mol. Si und 3 Mol. C unter Anwendung eines Stromes von 500 Amp. und 50 Volt. Als erstes Reaktionsprodukt entsteht hier Vanadinkarbid, welches auch teilweise noch als Verunreinigung zurückbleibt und durch Auskochen mit 50 %iger HNO_3, dann mit 10 %igem K_2CO_3 entfernt werden muss. — Schliesslich erhält man das Silicid aus 15 Teilen V_2O_3, 7 Teilen Si und 2 Teilen Cu (4 Min. in Strom von 700 Amp. und 50 Volt). Die Reinigung geschieht wie bei der Darstellung aus V_2O_3, Si und C; als Verunreinigung hinterbleibt Carborundum. — Das Silicid bildet silberweisse, metallisch glänzende Prismen, und ist härter als Glas, $D_{17^0} = 5{,}48$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzin, wird es von Fluor erst bei gelinder Wärme unter Feuererscheinung angegriffen, mit Chlor entsteht bei Rotglut VCl_4 und $SiCl_4$, mit Brom VBr_3 und Si_2Br_6, Jod reagiert kaum; ebenso greift Wasser bei 1000° und Schwefel bei Rotglut nur oberflächlich, Ammoniak überhaupt nicht an. Salzsäuregas bildet bei 800° ein braunrotes, aus kleinen glänzenden Krystallen bestehendes Doppelsalz von Siliciumchlorid und einem Vanadinchlorid, das durch Wasser zu einer braunen Lösung zersetzt wird. — Beim Schmelzen von V_2Si mit überschüssigem Silicium im elektrischen Ofen entsteht das Silicid VSi_2. V_2Si wird kaum angegriffen von siedendem Silber oder Zinn, leicht dagegen von Natrium bei Rotglut oder von Kupfer bei der Temperatur des elektrischen Ofens; es ist unlöslich in siedendem Aluminium. HCl, HNO_3, H_2SO_4, oder

Mischungen dieser Säuren wirken nicht darauf ein, doch löst es sich leicht schon in kalter, verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Lösungen der Alkalien verändern es nicht, schmelzendes Kali greift es leicht an; beim Aufschliessen mit Salpeter und Soda in dunkler Rotglut entsteht Vanadat und Silicat.

VSi_2 entsteht[59]) durch Schmelzen von V_2Si mit überschüssigem Silicium; oder aus einer Mischung von Vanadintrioxyd mit dem reichlich fünffachen Gewicht Silicium, bei 2 Minuten langem Erhitzen im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt. Das metallische Reaktionsprodukt wird zur Reinigung auf dem Wasserbade 5 bis 6mal abwechselnd mit 10 %igem K_2CO_3 und 50 %iger HNO_3 ausgekocht und dann durch Schlämmen in Bromoform von Graphit befreit. Auch kann man das Silicid nach dem Goldschmidtschen Verfahren aus 10 g V_2O_5, 10 g Si und 5,5 g Mg gewinnen; die Reinigung erfolgt hier auf ähnliche Weise. — Es bildet metallisch glänzende Prismen, D = 4,42, ist härter als Glas, schmelzbar und flüchtig im elektrischen Ofen; nur löslich in geschmolzenem Silicium oder Kupfersilicid. Säuren und Alkalien, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, greifen es nicht an. Das Verhalten der Halogene ist wie bei V_2Si, doch reagiert auch Fluor mit VSi_2 erst bei Rotglut. Sauerstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff wirken kaum und erst bei höherer Temperatur ein, gasförmige Salzsäure liefert $SiHCl_3$, VCl_2 und VCl_3. Schmelzende Soda oder Pottasche bildet Vanadat und Silicat, Ammoniakgas greift bei 1000 ° kaum an. Geschmolzenes Kupfer bildet Kupfersilicid und eine Kupfervanadinlegierung, Silber und Zinn wirken kaum ein.

Vanadinnitride: Vanadinmononitrid, VN, s. S. 108.

Vanadindinitrid VN_2 wurde zuerst von Uhrlaub[60]) erhalten, von Roscoe[7a]) erkannt. Zu seiner Darstellung erhitzt man Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$, im Ammoniakstrom, bis sich kein Salmiak mehr verflüchtigt, wäscht das Reaktionsprodukt mit wässerigem Ammoniak und trocknet über H_2SO_4 im Vakuum. Das Dinitrid bildet ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft unter Ammoniakentwickelung oxydiert.

Vanadinphosphid (?) entsteht[6]), wenn Vanadylphosphat mit wenig Zucker zur Weissglut erhitzt wird; es bildet eine graue, poröse, zu einem graphitähnlichen Körper zusammendrückbare Masse.

III. Verbindungen des (ein- und) zweiwertigen Vanadins.

Verbindungen des einwertigen Vanadins sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Vanadinsuboxyd, V_2O (?) ist vielleicht die Zusammensetzung des braunschwarzen Körpers, welcher bei gelindem Erhitzen von metallischem Vanadin unter Erglühen entsteht[7b]).

Vanadinoxyd, Vanadyl VO oder V_2O_2 wurde zuerst von Berzelius[6]) erhalten, der es für das metallische Vanadin hielt. Derselbe stellte es dar durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kalium, besser durch Behandeln von $VOCl_3$ mit Ammoniak bei Rotglut. Roscoe[7a]) erhielt es, als er $VOCl_3$ mit Wasserstoff gemischt, durch eine mit Kohle gefüllte rotglühende Verbrennungsröhre leitete neben chlorärmeren Verbindungen, sowie durch Erhitzen von $VOCl_3$ mit Zink im Rohr, neben $VOCl_2$ und $ZnCl_2$. Es bildet ein schweres, schwarzes Pulver, oder ist fast silberweiss und metallisch. Es leitet die Elektrizität, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Säuren unter Wasserstoffentwickelung mit lavendelblauer Farbe.

Die Salze des Vanadinoxyds[7a])[61]) sind ausserordentlich starke Reduktionsmittel. Sie zersetzen teilweise das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff und bleichen organische Farbstoffe. Die neutrale Lösung des Sulfats z. B. färbt sich an der Luft in wenigen Sekunden schokoladebraun, so dass sie als Reagens auf freien Sauerstoff einer alkalischen Pyrogallollösung nicht nachsteht. Die braune Lösung enthält dann Trioxyd und wird auf Säurezusatz grün. In saurer Lösung bildet sich bei längerem Durchleiten von Luft blaues Tetroxyd. Ammoniak fällt aus der Lösung des Vanadosulfats einen braunen Niederschlag, welcher sich augenblicklich oxydiert, Natronlauge fällt grauviolettes Vanadooxydhydrat, Soda violettes Karbonat, welches sofort unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwickelung in Vanadintrioxydhydrat übergeht. Natriumsulfid fällt grauviolett, der Niederschlag wird unter Entwickelung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff hellgrün. Bei Zusatz von Kaliumnitrat und Salzsäure entwickelt sich Stickoxyd, während die Farbe der Lösung über hellrot, dunkelrot, braun und bläulich in grün übergeht.

Salze von Zinn, Silber, Gold, Platin und Quecksilber werden zu Metallen reduziert, sogar Kupfer wird aus Kupfersulfat quantitativ als Metall abgeschieden.

Vanadindichlorid, Vanadochlorid VCl_2 entsteht beim Erhitzen von Vanadinsilicid VSi_2 im Chlorstrom neben Siliciumtetrachlorid[59]). Zu seiner Darstellung[7b]) leitet man ein Gemenge von Vanadintetrachloriddampf mit Wasserstoff durch ein dunkelrot glühendes Glasrohr, wobei man Sorge zu tragen hat, dass stets ein Ueberschuss von Wasserstoff vorhanden ist; das Tetrachlorid muss recht langsam destilliert werden, die Temperatur darf nicht zu hoch steigen, und das Gasgemisch muss sofort mit den glühenden Teilen des Rohrs in Berührung kommen. Vanadindichlorid bildet hellapfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale, tafelförmige Krystalle, $D_{18} = 3{,}23$, ist im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom nicht unzersetzt flüchtig, und bei heftigem Erhitzen in Wasserstoff zu Metall reduzierbar. Im Ammoniakstrom verwandelt es sich bei Weissglut in bronzefarbene Pseudomorphosen von Vanadinnitrid, VN. Es zerfliesst an feuchter Luft schnell zu einer braunen Flüssigkeit, in 5 Minuten nimmt es bereits 4 % an Gewicht zu[7b]).

Eine wässerige Lösung von VCl_2 lässt sich übrigens auch durch elektrolytische Reduktion von Vanadintrichlorid erhalten[61]). Dieselbe ist nicht beständig, sondern oxydiert sich unter Wasserstoffentwickelung. Sie bleicht Lackmus und Indigo, ihre Farbe ist violett. Die Farbe der alkoholischen Lösung von VCl_2 ist blau, die der ätherischen grüngelb[7b]).

Vanadosulfat $VSO_4 + 7H_2O$ entsteht bei elektrolytischer Reduktion der schwefelsauren Lösung von V_2O_5 unter gänzlichem Ausschluss der Luft. Es krystallisiert aus der violettblauen Flüssigkeit beim Verdampfen im Vacuum in violettazurblauen, monoklinen, höchst oxydablen Krystallen, die sich sofort an der Luft verändern. — Eine Lösung des Körpers erhält man auch durch Reduktion der verdünnten schwefelsauren Lösung von Vanadinpentoxyd mit Zink, Cadmium in Gegenwart von Platinschnitzeln, oder Natriumamalgam. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei über blau und grün in violett über[61]).

$VSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ entsteht auf elektrolytischem Wege wie VSO_4, wenn man der zu reduzierenden Lösung im Verhältnis $1V_2O_5 : 2(NH_4)_2SO_4$ Ammoniumsulfat zusetzt. Rotviolettes, monoklines Salz, nicht ganz so oxydabel, wie das vorige[61]).

$VSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O$ entspricht dem Ammoniumsalz; ist jedoch etwas schwerer in Wasser löslich.

$VSO_4 . Rb_2SO_4 + 6H_2O$ zersetzt Wasser allmählich unter Entwickelung von Wasserstoff und geht in Vanadinrubidiumalaun über. Hellviolette, monokline Krystalle, schwerer löslich als die vorigen Verbindungen.

Diese Körper lösen sich in Wasser mit gelber bis braungelber, in Säuren mit violett- oder lavendelblauer Farbe. Die Lösungen absorbieren mit ungewöhnlicher Begierde Sauerstoff.

Mit den Sulfaten des Magnesiums und des zweiwertigen Eisens bildet das Vanadinsulfat monokline Mischkrystalle beliebiger Zusammensetzung. Dieselben besitzen blaue bis blauviolette Farbe und sind teilweise tagelang an der Luft haltbar[61]).

Vanadinocyankalium siehe Nachtrag.

Vanadindisulfid V_2S_2 entsteht[62]) bei 4- bis 8tägigem Glühen des Trisulfides im Wasserstoffstrom, wobei dieselben Vorsichtsmassregeln zum völligen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit anzuwenden sind, wie bei der Darstellung metallischen Vanadins nach Roscoe (s. d.). Glänzende, schwarze Blättchen mit Bronzeglanz, (D = 4,2), oder schwarzbraunes Pulver (D = 4,4). Es verbindet sich beim Erhitzen lebhaft mit dem Sauerstoff der Luft, wobei Vanadinpentoxyd und schweflige Säure entstehen, während bei unzureichendem Luftzutritt Schwefel entweicht. Kochende Salz- oder verdünnte Schwefelsäure greifen das Disulfid kaum an, in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich nicht, in heisser mit gelbgrüner Farbe. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine blaue Lösung, heisse konzentrierte bildet Sulfat. Kaustisches Alkali wirkt kaum ein, gelbes Ammoniumsulfid gibt eine weinrote, farbloses eine purpurne, Kaliumhydrosulfid eine violettrote Lösung.

IV. Verbindungen des dreiwertigen Vanadins.

A. Vanadintrioxyd und seine Salze.

Vanadintrioxyd, Vanadinsesquioxyd V_2O_3 erhält man nach Berzelius[6]) am besten durch Reduktion geschmolzenen phosphorsäurefreien Vanadinpentoxyds in Stücken bei Glühhitze im Wasserstoffstrom. Das schwarze, metallisch glänzende Trioxyd behält dabei die krystallinische Struktur des Pentoxyds bei. Nimmt man die Reduktion bei Gegenwart von Kohle vor, so erhält man es als dunkelgraue, krystallinische Masse, die leicht zu einem schwarzen Pulver zerreibbar ist. Roscoe[7a]) erhielt es (neben Oxychloriden) in schwarzen, glänzenden Krystallen beim Durchleiten eines Gemenges von $VOCl_3$-Dampf mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr. — Nach Šafařik[63])

bildet es sich aus V_2O_5 im Wasserstoffstrom schon weit unter Rotglut, wobei lebhaftes Erglühen stattfindet. Die dabei benützten Glasröhren färben sich bei der Reaktion schön rot (Bildung eines Vanadinsilicates?). Ditte[64]) will es durch Erhitzen von Ammoniumvanadat mit Ammoniumoxalat oder Schwefel als grünes Pulver erhalten haben; ferner[65]) durch Schmelzen von überschüssigem Cyankalium mit Vanadinpentoxyd. Letzteres geht beim Erhitzen auf 1750° in Trioxyd über[66]). — Das Sesquioxyd leitet die Elektrizität gut und ist gegen Zink stärker negativ als Cu, Ag, Au und Pt. Beim Erhitzen verbrennt es wie Zunder; es ist unschmelzbar, verwandelt sich beim Erhitzen im Ammoniakstrom in Dinitrid, im Chlorstrom in $VOCl_3$, im Stickstoffdioxydstrom in V_2O_5; N_2O und NO greifen es unterhalb 500° nicht an. In Luft und Wasser verändert es sich langsam, indem es sich in einigen Monaten in blaue Krystalle von Tetroxyd[7a])[67]) verwandelt. Nach Berzelius[6]) wird es von Alkalien und Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure nicht angegriffen, nach Šafařik[63]) löst es sich auch in Salzsäure mit schwarzgrüner Farbe. NH_3 fällt aus dieser Lösung schwarzgraue Flocken. In wässeriger Fluorwasserstoffsäure löst es sich zu V_2Fl_6[38]). — Lösungen von Sesquioxydsalzen entstehen durch Reduktion der schwefelsauren Lösung des Pentoxyds mit Magnesium[7a]), sowie durch Oxydation einer Lösung von V_2O_2 an der Luft und nachheriges Ansäuern.

Vanadihydroxyd $V(OH)_3$ entsteht[68]) als flockiger grüner Niederschlag, wenn die wässerige salzsaure Lösung von Vanadaten mit Alkohol, später mit Natriumamalgam so lange reduziert wird, bis die grüne Farbe der Flüssigkeit bläulich zu werden beginnt, und dann zu dieser Lösung Ammoniak gesetzt wird. Zieht höchst begierig Sauerstoff an.

Vanadichlorid, Vanadintrichlorid VCl_3 wurde vielleicht schon von Šafařik durch Erhitzen von $VOCl_3$ im Wasserstoffstrom erhalten. Nach Roscoe[7b]) entsteht es aus VCl_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur durch langsame Zersetzung, besser, wenn man das Tetrachlorid zum Sieden erhitzt. Zur Reinigung braucht man dann nur die beim Abdestillieren zurückbleibenden Krystalle bei 160° im Kohlensäurestrom zu trocknen. Neben VCl_2 erhält man es beim Durchleiten von VCl_4 und Wasserstoff durch eine glühende Röhre; ferner bildet es sich aus dem Silicid VSi_2 beim Erhitzen im Salzsäurestrom. Empfehlenswert scheint auch eine von Halberstadt[69]) angegebene Methode zu sein, welcher Vanadintrisulfid im Chlorstrom gelinde erhitzt und das aus Chlorschwefel und VCl_3 bestehende Destillat durch Frak-

tionierung im CO_2-Strom reinigt. — Glänzende, pfirsichblütfarbene Krystalle, ähnlich dem Chromchlorid. $D_{18} = 3{,}00$. In einer Wasserstoffatmosphäre ist es nicht flüchtig, sondern geht bei hoher Temperatur zunächst in VCl_2, dann in Metall über; beim Erhitzen an der Luft erglüht es und verwandelt sich in V_2O_5. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die V_2O_3 enthält und auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure schön grün wird. Diese Lösung wird an der Luft blau. In Alkohol löst sich VCl_3 mit grünblauer, in Aether mit grüner Farbe[7b]). — Die wässerige Lösung verändert sich beim Kochen mit Natriumhyposulfit. Bei der Elektrolyse scheidet sich aus ihr am positiven Pol zuerst ein braungrüner, dann ein schön roter wasserlöslicher Körper aus; bei Gegenwart von Ammoniumoxalat färbt sich die Lösung bei der Elektrolyse blau[69]) (vergl. Salze des Oxyds V_2O_2).

$VCl_3 + 6H_2O$ scheint zuerst von Halberstadt durch Lösen von VCl_3 in Wasser und Verdunsten der Lösung erhalten zu sein[69]). Locke und Edwards[68]) erhielten den Körper durch Lösen von $V(OH)_3$ in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen im Vacuum in grossen grünen, höchst wasserlöslichen, zerfliesslichen Prismen. Piccini und Brizzi[70]) reduzierten zu seiner Darstellung die stark salzsaure Lösung von Vanadinsäure mittels des elektrischen Stromes, unter Benützung eines Kohlestäbchens als positive Elektrode, bis die Flüssigkeit grün war, und fällten dann das Salz als pistaziengrünen, krystallinischen Niederschlag durch Einleiten von Salzsäure aus. — Die Verbindung löst sich in Wasser mit gelber bis braungelber Farbe, die beim Zusatz von konzentrierter HCl grün wird. Auch in Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich. Die Lösungen oxydieren sich bei Gegenwart von Luft sehr energisch, sind aber bei Luftabschluss unbeschränkt haltbar. Aetzalkalien geben darin einen flockigen grünen Niederschlag, aus Silbernitrat wird ein graues Gemisch von Silber und Chlorsilber gefällt. — Dies Vanadinchlorid zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem violetten Chromchlorid[70]).

$VCl_3 . KCl$ ist vielleicht die Formel der grünen Krystalle, welche auf Zusatz von Chlorkalium zu der Lösung des Trichlorids entstehen[68]).

Vanadylmonochlorid, Vanadinoxymonochlorid $VOCl$[7]) setzt sich beim Durchleiten von Oxytrichlorid und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr an der Eintrittsstelle ab. Es bildet eine leichte, flockige Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Vanadibromid, Vanadintribromid VBr_3 entsteht[7c]), wenn Vanadinnitrid VN, im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr inner-

halb einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure durch Bromdampf verflüchtigt wird, ebenso, doch weniger vorteilhaft aus Vanadintrioxyd und Kohle im Bromdampf bei Glühhitze, wobei $VOBr_3$ und $VOBr_2$ als Zwischenprodukte entstehen. Vanadibromid bildet ein schwarzgraues, amorphes, undurchsichtiges Sublimat; es gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom ab, verwandelt sich an trockener Luft bei gelindem Erhitzen in das Trioxyd, und verhält sich an feuchter Luft wie VCl_3 [7c]).

$VBr_3 + 6H_2O$ kann ganz analog dem entsprechenden Chlorid erhalten werden [68]) [70]), doch kann man hier statt gasförmiger, auch konzentrierte wässerige Bromwasserstoffsäure anwenden und über Kalk und Schwefelsäure krystallisieren lassen. Die Eigenschaften sind analog dem Chlorid, doch ist die wässerige Lösung nicht unzersetzt haltbar, sondern scheidet einen braunen Körper aus, welcher vielleicht ein basisches Bromid darstellt.

Jodverbindungen des dreiwertigen Vanadins lassen sich durch Einwirkung von Jod auf Vanadinnitrid VN, oder Sesquioxyd V_2O_3, nicht erhalten [7c]). Vielleicht gehören hierher die S. 112 beschriebenen Körper.

$VJ_3 + 6H_2O$ ist nur nach der Methode von Piccini und Brizzi [70]) analog $VBr_3 + 6H_2O$, erhältlich. Kleine, nadelförmige Krystalle; die Krystallisation muss bei erniedrigter Temperatur vor sich gehen, da schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung stattfindet.

Vanadifluorid, Vanadinsesquifluorid $V_2Fl_6 + 6H_2O$ krystallisiert [38]) aus der dunkelgrünen Lösung von Vanadinsesquioxyd in wässeriger Flusssäure nach dem Eindampfen in würfelähnlichen Rhomboëdern. Dieselben sind in heissem, flusssäurehaltigem Wasser sehr leicht löslich, in reinem Wasser scheidet sich ein graugrünes basisches Salz aus; die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das Salz verwittert an der Luft, verliert bei 100° ein Mol., bei 130° unter gleichzeitiger Oxydation alles Wasser; es verflüchtigt sich beim Glühen und hinterlässt dabei nur wenig V_2O_5. Fällungs- und Reduktionsreaktionen vergl. VCl_3 und $VCl_3 + 6H_2O$. Quecksilber- und Kupferoxydsalze werden von seiner Lösung zu Oxydulverbindungen reduziert. — Das Salz löst sich leicht in Säuren, ohne dass aus diesen Lösungen Doppelverbindungen isoliert werden konnten. — KCN gibt einen blaugrünen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; $K_4Fe(CN)_6$ einen gelbgrünen, dicken Brei; K_2CrO_4 einen voluminösen, bräunlichen Niederschlag; Na_2HPO_4 liefert hellgrünes Vanadinsesquioxyphosphat, löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. $Na_4P_2O_7$ fällt grün; wenig $(NH_4)_2S$ grau; $BaCl_2$ und $SrCl_2$ weissgrün; $CaCl_2$

und $MgCl_2$, erst beim Kochen, dunkelbraungrün. — Metallfluoride geben mit dem Vanadinsesquifluorid eine Reihe wohl definierter Doppelverbindungen[38]):

Kaliumvanadinsesquifluorid $4KFl, V_2Fl_6 + 2H_2O$ entsteht bei Zusatz von konzentrierter Fluorkaliumlösung zu der Lösung von V_2O_3 in HFl als grünes Krystallpulver, leicht löslich in Säuren, wenig in Wasser, unlöslich in KFl-Lösung. Verliert erst bei 170° unter teilweiser Oxydation alles Wasser[38]).

Natriumvanadinsesquifluorid $5NaFl . V_2Fl_6 + H_2O$ entsteht und verhält sich wie das Kaliumsalz, gibt jedoch schon bei 100° alles Wasser ab und oxydiert sich bei 170° noch nicht.

Ammoniumvanadinsesquifluorid $6(NH_4)Fl . V_2Fl_6$ entsteht analog; schön grüner, aus regulären Oktaëdern bestehender Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter in verdünnten Säuren, unlöslich in Alkohol und Alkalifluoriden. Stösst beim Glühen gelbgrüne, vanadinhaltige Dämpfe, sowie solche von Fluorammonium aus.

$4NH_4Fl . V_2Fl_6 + 2H_2O$ bildet sich beim Einengen der Lösung berechneter Mengen von $2NH_4Fl . V_2Fl_6$ oder von V_2Fl_6 mit NH_4Fl in smaragdgrünen Krystallen von octaëdrischem Habitus; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird grau; beim Glühen verhält es sich wie das vorhergehende.

$2NH_4Fl . V_2Fl_6 + 4H_2O$ wird dargestellt und verhält sich wie das vorhergehende, ist dunkler als dieses, aber heller als das Sesquifluorid, und bildet lamellare grüne Aggregate[38]).

In diesen sechs Salzen ist das Verhältnis $V_2Fl_6 : (MFl + H_2O) = 1 : 3$.

Das wie das Kaliumsalz dargestellte Chromsalz ist grün, das Mangansalz verliert bei 100° noch kein Wasser. Diese, wie das Eisen- und das Aluminiumsalz zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse[38]).

Zinkvanadinsesquifluorid $2ZnFl_2 . V_2Fl_6 + 14H_2O$ entsteht bei der elektrolytischen Reduktion der Lösung von V_2O_5 und ZnO in Fluorwasserstoffsäure bis zur beginnenden Ausscheidung metallischen Zinks, und krystallisiert nach dem Konzentrieren in grünen Krystallkrusten, die sich in Wasser schwer mit blauer Farbe lösen[71]).

Cadmiumvanadinsesquifluorid $2CdFl_2 . V_2Fl_6 + 14H_2O$ entspricht dem Zinksalz, ist grün und in Wasser sehr wenig löslich[71]).

Kobaltvanadinsesquifluorid $2CoFl_2 . V_2Fl_6 + 14H_2O$ krystallisiert beim Stehen einer in HFl gelösten Mischung von Vanadinsesquifluorid und Kobaltcarbonat. In feuchtem Zustand dunkelgrüne, in trockenem braune Krystalle; beim Umkrystallisieren aus verdünnter

Flusssäure monokline Prismen mit Pinakoïd. Verliert das Krystallwasser bei 100° [38]).

Nickelvanadinsesquifluorid $2NiFl_2 . V_2Fl_6 + 14H_2O$ bildet sich wie das Kobaltsalz. Grasgrüne Prismen, die erst bei 200° wasserfrei werden [38]).

Ferrovanadinsesquifluorid analog dem vorigen, bildet ziemlich grosse, apfelgrüne Krystalle [38]).

Kaliumvanadincyanid $V(CN)_3 . 3KCN$ entsteht [68]) bei Zusatz des Anderthalbfachen der berechneten Menge konzentrierter Cyankaliumlösung zu einer schwach salzsauren Lösung von VCl_3 in möglichst wenig Wasser. Die Mischung ergibt zunächst eine dunkelpurpurfarbene, dicke Paste, dann eine dunkelblaue, sehr fein verteilte Suspension, die nach längerem Schütteln verschwindet; wird die dabei entstandene weinfarbene Lösung bis zur beginnenden Krystallisation mit Alkohol versetzt und dann in Eiswasser abgekühlt, so scheidet sich das obige Salz neben einem feinen, aus anderen Salzen bestehenden Niederschlage in kleinen, rhombischen Platten aus, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung trübt sich bald unter Zersetzung und wird durch Säurezusatz grün; gegen Alkali ist die Lösung in der Kälte beständig, mit Schwermetallsalzen entstehen farbige Niederschläge, Silber- und Quecksilbersalze werden reduziert.

Das analoge Ammoniumsalz liess sich nicht isolieren.

Vanadinsulfocyanat, dargestellt aus Vanadinsesquioxydsulfat und Rhodanbaryum, bildet eine nicht krystallisierbare, grüne, sirupöse Masse.

Kaliumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 . 3KCNS + 4H_2O$ entsteht analog dem Cyanid bei Benützung einer alkoholischen Rhodankaliumlösung [68]). Es krystallisiert aus der filtrierten und zur Sirupskonsistenz verdampften Flüssigkeit in dunkelroten, fast schwarzen Krystallen. Bildet sich auch [72]), wenn man V_2O_5 in H_2SO_4 im Verhältnis 1:2 löst, die Lösung zuerst mit schwefliger Säure, dann mit Hilfe des elektrischen Stromes bis zur Grünfärbung reduziert, und nach Zusatz von Kaliumrhodanat eindampft. Vom Kaliumsulfat wurde es durch Extraktion mit Alkohol getrennt. Der Körper wird bei 100° nach Verlust des Krystallwassers ockerartig und zersetzt sich bei 110°. Er ist in Aether wenig, in Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich; in Wasser löst er sich äusserst leicht mit braunroter, beim Stehen grün werdender Farbe, die beim Erhitzen wieder in Braunrot umschlägt; die wässerige Lösung ist weniger leicht oxydierbar als die der anderen Salze des dreiwertigen Vanadins. Nach Locke und Edwards [68]) fällt Alkali

die Lösung nur in der Siedehitze, nach Cioci[72]) fällen Alkalien, Erdalkalien, sowie Schwefelammonium einen Niederschlag von $V(OH)_3$. Mg-, Zn-, Cd-, Mn, Co- und Ni-Salze fällen nicht, die mit Eisenoxydsalzen entstehende blutrote Färbung ist mit Aether extrahierbar; Cu-, $\overset{I}{Hg}$-, Pb- und Ag-Salze rufen eine Fällung hervor. Kryoskopische Untersuchungen zeigten, dass das Kaliumvanadinsulfocyanat nicht wie das Kaliumchromsulfocyanat ein komplexes Salz, sondern ein Doppelsalz ist[72]).

Natriumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 . 3NaSCN + 12H_2O$ entsteht nach Ciocis Methode wie das Kaliumsalz und bildet grosse granatrote Tafeln oder Blättchen. Es ist hygroskopisch, schmilzt bei 68° in seinem Krystallwasser, ist wasserfrei ockerartig und zersetzt sich bei 110°. Es ist nicht komplex, sondern ein Doppelsalz.

Ammoniumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 . 3(NH_4)SCN + 4H_2O$ entsteht wie das Kaliumsalz nach der Methode von Cioci[72]) in dunkelgrünen, fast schwarzen Krystallen, die im Exsiccator durch Verlust des Krystallwassers ockerartig werden; das Pulver ist blutrot. Das Salz ist äusserst leicht in Wasser löslich, die wässerige Lösung verhält sich wie die des Kaliumsalzes. Auch dies Salz ist, seinem kryoskopischen Verhalten nach, nicht komplex, sondern ein Doppelsalz.

Barium- sowie Nickelsulfocyanat krystallisierten nicht.

Alaune des Vanadintrioxyds[73]):

Ammoniumalaun $V_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ wird erhalten, wenn 2 Mol. $NH_4 . VO_3$ nach Zusatz von 3 Mol. H_2SO_4 zuerst mittels SO_2, dann mittels eines elektrischen Stromes so lange reduziert werden, bis die Lösung rein grün geworden ist. Der Alaun krystallisiert beim Eindunsten im Vacuum in violetten, regulären, pentagonal-hemiëdrischen Krystallen, die in Wasser äusserst leicht mit chromgrüner Farbe löslich sind. Die Farbe der Lösung ändert sich beim Verdünnen. Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren über Schwefelsäure fast alles Krystallwasser und werden grün. Bei 50° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, bei 230° werden sie rasch ganz wasserfrei und nehmen eine gelblichgrüne Farbe an, bei 300° erleiden sie tiefgehende Zersetzung.

Zur Darstellung aller folgenden Alaune wird 1 Mol. V_2O_5 in 1 Mol. H_2SO_4 suspendiert, mit SO_2 reduziert, die filtrierte Lösung mit der berechneten Menge Alkalisulfat versetzt und elektrolytisch bis zum Eintritt der rein grünen Farbe weiter reduziert. Alle Alaune krystallisieren regulär, pentagonal-hemiëdrisch.

Kaliumalaun $V_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24H_2O$ durchsichtige, grünlichviolette Krystalle, äusserst löslich in Wasser, schmilzt schon bei 20° in seinem Krystallwasser. $D_4 = 1{,}782$.

Natriumalaun $V_2(SO_4)_3 . Na_2SO_4 + 24H_2O$ octaëdrische Krystalle mit Würfelflächen, die schon bei 9° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Rubidiumalaun $V_2(SO_4)_3 . Rb_2SO_4 + 24H_2O$ durchsichtige, bläulichviolette Krystalle, weniger löslich als der Ammoniumalaun, sonst diesem ähnlich. $D_4 = 1{,}915$.

Caesiumalaun $V_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 24H_2O$ durchscheinende, blass rubinrote oder amethystfarbene Krystalle, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. $D_4 = 2{,}033$.

Thalliumalaun $V_2(SO_4)_3 . Tl_2SO_4 + 24H_2O$, stark rotviolette Krystalle, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser löslich. $D_4 = 2{,}342$.

Ammoniumvanadinoxalat $V(C_2O_4)_3(NH_4)_3 + 3H_2O$. 4 g V_2O_5 werden in 30 g Wasser suspendiert und mit 8 g Oxalsäure reduziert; die Reduktion wird dann durch den elektrischen Strom vollendet, und es werden zu der braunen Flüssigkeit, welche eine braune Suspension enthält, 9 g Ammoniumoxalat in 10 g Wasser gesetzt. Nachdem auf dem Wasserbade eine smaragdgrüne Lösung entstanden ist, wird im Vacuum eingedampft. Das Salz bildet grüne, tafelförmige, blaudichroïtische Krystalle des monoklinen Systems, luftbeständig, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Die Lösungen werden von Ammoniak wie von Chlorcalcium gefällt. Die Verbindung zersetzt sich bei 100° noch nicht[70]).

Kaliumvanadinoxalat $V(C_2O_4)_3K_3 + 3H_2O$ wird, analog dem Ammonsalz dargestellt aus 5 g V_2O_5, 10 g $H_2C_2O_4$ und 15 g $K_2C_2O_4$. Grüne monokline Krystalle von den Eigenschaften der Ammoniumverbindung.

Ammoniumvanadicophosphorwolframat $(NH_4)_2O . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 + xH_2O$ wollen E. F. Smith und Exner[74]) bei der Verarbeitung von Wolframit auf Ammoniumparawolframat in schwarzen Oktaëdern erhalten haben. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass der gefundene Körper dreiwertiges Vanadin enthält, da bei seiner Darstellung Königswasser verwandt wird. Derselbe soll auch aus den Komponenten entstehen.

$15(NH_4)_2O . 2P_2O_5 . 6V_2O_3 . 44WO_3$ soll erhalten werden[122]) durch 6stündiges Kochen von 1 g Ammoniumphosphat, 15 g Ammoniumwolframat, 1,1 g Vanadintrioxyd, 25 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die bis zur D. 1,030 eingedampfte Lösung setzt allmählich

schwarze Oktaëder mit Würfelecken ab, die in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Lösung wechselt auf Zusatz verdünnter Salz- oder Salpetersäure beim Kochen ihre Farbe, konzentrierte Säuren, Kalilauge und Mercuronitrat bringen einen gelben, Baryumchlorid einen grauen Niederschlag hervor.

Ammoniumvanadicophosphorosowolframat $14(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_3 \cdot 7V_2O_3 \cdot 31WO_3 + 78H_2O$ aus 1 g Ammoniumphosphit, 1 g Vanadintrioxyd, 20 g Ammoniumwolframat, 25 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die nach 5stündigem Kochen erhaltene schwarze Lösung gibt nach dem Filtrieren und Eindampfen auf $^1/_4$ Volum schwarze Oktaëder, deren Eigenschaften denen des vorigen Salzes gleichen, nur fällt Baryumchlorid erst nach längerer Zeit olivengrün[122]).

Ammoniumvanadicoarsenwolframat $17(NH_4)_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 14^1/_2V_2O_3 \cdot 29WO_3 + 98H_2O$. 1 g Ammoniumarsenat, 15 g Ammoniumwolframat, 1 g Vanadintrioxyd, 25 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser werden 5 Stunden gekocht und die filtrierte Lösung auf das halbe Volumen eingedampft. Nur der erste Ausschuss ist rein; er besteht aus schwarzen Oktaëdern, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verdünnte Salpetersäure und kochende verdünnte Salzsäure verändern die Farbe der Lösung in rot, konzentrierte Säuren fällen gelb, $HgNO_3$ rot, $AgNO_3$ dunkelgrün.

Ammoniumvanadicoarsenosowolframat $16(NH_4)_2O \cdot 5As_2O_3 \cdot 15V_2O_3 \cdot 26WO_3 + 101H_2O$ wird analog erhalten aus 1 g As_2O_3, 1 g V_2O_3, 12 g Ammoniumwolframat, 50 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Eigenschaften ähnlich denen des vorigen Salzes, Baryumchlorid fällt gelb.

Ammoniumvanadicophosphorarsenwolframat $88(NH_4)_2O \cdot 12P_2O_5 \cdot 2As_2O_5 \cdot 69V_2O_3 \cdot 148WO_3 + 484H_2O$. Aus 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g Vanadintrioxyd, 2 g Ammoniumvanadat, 16 g Ammoniumwolframat, 20 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die 6 Stunden gekochte und dann filtrierte Lösung setzt nach dem Eindampfen auf ca. $^1/_1$ des Volumens dunkelrote Krystalle ab, die leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind. Konzentrierte HCl und HNO_3 gibt in der Lösung eine Fällung. HNO_3 fällt orange, $BaCl_2$ in der Wärme gelb.

Diese Salze, sowie die später beschriebenen V_2O_3 enthaltenden komplexen Verbindungen Rogers[122]) besitzen sicher nicht die von ihm angegebene Zusammensetzung. Benützt er doch als „Vanadintrioxyd" den Verdampfungsrückstand von Ammoniumvanadat in Salz-

säure, welcher, wie bereits von zahlreichen Forschern hervorgehoben ist, günstigsten Falles aus Vanadintetroxyd, niemals aber aus Trioxyd besteht.

B. Vanadintrisulfid.

Vanadintrisulfid V_2S_3 kann aus Oxyden des Vanadins durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom bei Rotglut erhalten werden. Berzelius[6]), der es übrigens für Disulfid hielt, stellte es aus V_2O_3 sowie aus V_2O_4 dar, in welch letzterem Falle zunächst Reduktion zu V_2O_3 eintritt. Šafařik[63]) verwendete Pentoxyd, wobei die Reaktion unter Erglühen eintritt. Am besten leitet man nach Kay[62]) einen mit Schwefelkohlenstoff gesättigten Kohlensäurestrom über rotglühendes Vanadinpentoxyd, wobei unter Bildung von Schwefel, schwefliger Säure und Kohlendioxyd, Vanadintrisulfid gebildet wird. Die Operation dauert für 20 g V_2O_5 6 Stunden. — Vanadintetrachlorid wird schon in der Kälte, Di-, Tri- sowie Oxychlorid erst bei Rotglut glatt in Trisulfid verwandelt, doch ist diese Darstellungsweise wegen der Unzugänglichkeit der Chloride kaum zu empfehlen.

Vanadintrisulfid bildet schwarze, graphitglänzende Blättchen, D 3,7, oder ein schwarzgraues amorphes Pulver, D 4,0 (Kay), D_{21} 4,70 (Šafařik). In Luft oder Sauerstoff erhitzt verbrennt es zu Pentoxyd; von HCl wird es kaum, von heisser konzentrierter H_2SO_4 ziemlich langsam aufgelöst; heisse verdünnte HNO_3 löst zu einer blauen Flüssigkeit, konzentrierte HNO_3 oxydiert bereits in der Kälte. In NH_3 und NaOH löst es sich wenig, in gelbem $(NH_4)_2S$ mit weinroter, in farblosem mit prächtig purpurner, in KSH mit violetter Farbe[62]).

C. Vanadinnitrid.

Vanadinnitrid, Stickstoffvanadin VN, wurde von Berzelius[6]) irrtümlich für Metall gehalten. Man erhält es[7a])[7b]) am besten durch Erhitzen von Vanadintrioxyd im Stickstoffstrom. Die Reaktion ist durch den direkten Ersatz des Sauerstoffs durch Stickstoff bemerkenswert. — Ferner erhält man VN durch Erhitzen von metallischem Vanadin im Stickstoffstrom, oder durch dreitägiges Erhitzen des durch Calcination von Ammoniumvanadat erhaltenen Rückstands im Stickstoffstrom bei Weissglut. Schliesslich (weniger zu empfehlen) durch Erhitzen von $VOCl_3$ im Ammoniakstrom; diese Reaktion verläuft ausserordentlich heftig. Es entsteht dabei zunächst ein schwarzes Pulver (Dinitrid?), welches durch Erhitzen bei Weissglut in das Mononitrid

übergeht. — VN bildet ein graubraunes, teilweise metallglänzendes Pulver, das an der Luft nicht verändert wird und beim Erhitzen unter Erglühen blaues Oxyd liefert. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt es Ammoniak.

Vanadindinitrid s. S. 96.

V. Verbindungen des vierwertigen Vanadins.

A. Halogenverbindungen.

Vanadintetrachlorid VCl_4 wird dargestellt[7b]): 1. indem man Vanadinnitrid VN bei Rotglut im Chlorstrom verflüchtigt; das dabei stets als Nebenprodukt entstehende Oxychlorid $VOCl_3$ wird aus dem Rohprodukt herausdestilliert, der Rückstand mit Chlor gesättigt und dann mehrere Stunden in einem Strom trockener Kohlensäure am Rückflusskühler gekocht. Schliesslich wird das Tetrachlorid von dem gleichzeitig entstandenen Trichlorid abdestilliert. — 2. Aus Oxytrichlorid $VOCl_3$, indem man dessen Dampf, gemischt mit Chlor, über eine lange Schicht glühender Zuckerkohle leitet. Zur Erzielung eines ganz sauerstofffreien Produktes ist die Operation 4 bis 5mal zu wiederholen. Das auch hierbei stets zurückbleibende Trichlorid kann durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorstrom gleichfalls in Tetrachlorid übergeführt werden. — 3. Durch Erhitzen von metallischem Vanadin in einem Ueberschuss von Chlor[7b]). — 4. Aus den Siliciden des Vanadins beim Erhitzen im Chlorstrom. Als Nebenprodukt entsteht hier $SiCl_4$[59]).

Dunkelbraunrote, dicke Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst; erstarrt noch nicht bei -18^0 und nimmt weder bei dieser, noch bei einer höheren Temperatur Chlor auf. Siedet unter 760 mm Druck bei 154^0 (korr.) und zersetzt sich beim Siedepunkt, langsam sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch im zugeschmolzenen Rohr, in VCl_3 und Cl. Die Bestimmung der Dampfdichte war daher mit Schwierigkeiten verknüpft. Sie beträgt bei 205 bis 215^0 ca. 6,75 (ber. 6,69). $D_0 = 1{,}8584$, $D_8 = 1{,}8363$, $D_{30} = 1{,}8159$. Mit Wasser zersetzt sich das Tetrachlorid augenblicklich zu einer Lösung von V_2O_4, auf wasserfreien Alkohol und Aether wirkt es heftig ein und bildet mit ersterem eine grüne, mit letzterem eine tiefrote Lösung.

Mit den Halogenen scheint es, im Gegensatz zu Phosphor, keine Pentaverbindungen bilden zu können [7b]).

Oxychloride: Vanadyldichlorid $VOCl_2$, das Chlorid der Hypovanadinsäure, entsteht [7b]) neben V_2O_2Cl und VOCl beim Durchleiten von $VOCl_3$ mit Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr, besser beim Erhitzen des Oxytrichlorids mit Zink im Bombenrohr auf 400°. Das Dichlorid sublimiert dabei in glänzend grasgrünen, tafelförmigen Krystallen, welche durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von flüssigem Oxychlorid befreit werden. Das Oxydichlorid zerfliesst an der Luft, wird von Wasser langsam zersetzt und ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich. $D_{15} = 2{,}88$ [7b]).

$VOCl_2 + 2{,}5H_2O$ (oder $V_2O_2Cl_4 + 5H_2O$) wird erhalten [6]) durch Lösen von V_2O_5 in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure; die unter Chlorentwickelung eintretende Reduktion wird durch Zusatz von V_2O_3, Alkohol oder Schwefelwasserstoff vervollständigt [12])[75]). Die eventuell filtrierte blaue Lösung hinterlässt dann beim Verdunsten das Chlorid als blaue oder schwarze Flüssigkeit, die in Wasser und Schwefelsäure mit blauer, in Alkohol und rauchender Salzsäure mit brauner Farbe löslich ist; letztere Lösungen werden auf Zusatz von etwas luftfreiem Wasser blau [6]). Erhitzt man das Chlorid im Kohlensäurestrom, so verliert es Wasser und Salzsäure, während V_2O_4 zurückbleibt [75]). Durch Eindampfen seiner Lösung bei 100° erhält man einen zerfliesslichen Rückstand, der sich nur in mit HCl angesäuertem Wasser auflöst; die so erhaltene blaue Lösung erscheint beim Zusatz von Kobaltchlorid feuerfarben [12]). Wenig Ammoniak gibt mit dem Chlorid einen basischen Niederschlag [6]).

$VOCl_2 . PtCl_4 + 10{,}5H_2O$ entsteht [76]) beim Verdampfen einer Lösung von V_2O_5 und H_2PtCl_6 in starker Salzsäure als dunkelgrüne Krystallmasse. Aus Wasser nur bei Gegenwart überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure umkrystallisierbar. Grosse Tafeln von der Farbe des Pistazzits, leicht löslich in Wasser, zerfällt oder zerfliesst an der Luft, zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Oxychlorid, Platin und Vanadinpentoxyd.

V_2O_2Cl soll die Zusammensetzung eines Körpers sein, welcher sich bei der Darstellung von $VOCl_2$ und VOCl am äussersten Ende der Röhre bildet. Die gefundenen Analysenzahlen weichen jedoch derartig von den berechneten ab, (nach Roscoe um 4, nach Šafařik sogar um 15%), dass dem Körper sicherlich eine andere Formel zuzuweisen ist. Er wurde von Šafařik fälschlich für metallisches Vanadin gehalten, bildet metallglänzende, gelbe, mikroskopische Krystalle,

ähnlich dem Musivgold, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure.

$V_2O_3Cl_2 + 4H_2O$ soll sich in grünen Krystallen bilden, wenn man die Lösung von Vanadinpentoxyd in viel Salzsäure im Vacuum eindampft; entsteht nur beim Arbeiten in grösseren Mengen und ist in Wasser mit grüner Farbe löslich [77]).

Vanadintetrabromid ist in freiem Zustande nicht bekannt [7]). Es wurde bisher nur erhalten in Gestalt der Doppelverbindung:

$VBr_4 . SbBr_3 + 7H_2O$, welche sich aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von 1 Mol. $SbBr_3$ und 1 Mol. V_2O_3 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure ausschied. Schwarze, flache, zugespitzte, hygroskopische Prismen, in Weinsäure mit blauer, in Salzsäure mit grüner Farbe löslich, durch Wasser zersetzlich [78]).

Oxybromide: Berzelius [6]) löste das durch Glühen von Ammoniumvanadat erhaltene Oxyd in Bromwasserstoffsäure und erhielt so eine blaue, an der Luft grün werdende Lösung, welche im Vacuum zu einem blauen Syrup eintrocknet. Dieser wird bei gelindem Erwärmen violettbraun, ohne seine Löslichkeit einzubüssen. Das Oxybromid wird durch Alkohol aus der sirupösen Lösung gelatinös gefällt. — Ditte erhielt statt dessen eine Verbindung $V_2O_3Br, HBr + 7H_2O$ (s. d.). — Guyard [12]) behandelte Vanadinsäure mit Wasser, Brom und Alkohol, dampfte unter 80° ein und unterhielt einen Körper, welcher dem Divanadyltetrachlorid, $V_2O_2Cl_4 + 5H_2O$, sehr ähnlich war.

Vanadinoxydibromid, Vanadyldibromid $VOBr_2$, entsteht langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, plötzlich bei 180° durch Zersetzung von $VOBr_3$. Braungelbes, ockerähnliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft in Pentoxyd verwandelt; es ist sehr hygroskopisch und bildet mit Wasser eine blaue Lösung von V_2O_4.

$V_2O_3Br . HBr + 7H_2O$ erhielt Ditte [77]) analog dem Chlorid $V_2O_3Cl + 4H_2O$. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Kali krystallisiert es in sehr zerfliesslichen, tiefgrünen Krystallen, die in wenig Wasser mit tiefgrüner, in viel Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Die Lösung gibt auf Ammoniakzusatz das schwer lösliche Salz $2(NH_4)_2O . V_2O_4$.

Oxyjodide. Guyard [12]) konnte durch Digestion von Vanadinpentoxyd mit Wasser, Alkohol und Jod keine Reaktion bewirken. Berzelius [6]) erhielt durch Behandeln des durch Glühen von Ammoniumvanadat entstandenen Oxydes mit wässeriger Jodwasserstoffsäure eine blaue Lösung, die an der Luft grün wird. Beim Verdunsten hinterblieb eine wasserlösliche, schwarzbraune, halbflüssige Masse, aus

welcher Schwefelsäure Jod freimacht. Guyard erhielt statt dessen ein schwarzgrünes, leicht zersetzliches Salz.

$2V_2O_3J.3HJ + 20H_2O$ soll als fast schwarze, strahlig krystallinische Masse zurückbleiben, wenn die Lösung von Vanadinpentoxyd in Jodwasserstoffsäure zur Entfernung überschüssigen Jods mit Silberpulver geschüttelt und dann im Vacuum verdunstet wird [77]).

$V_2O_3J.HJ + 8H_2O$ bildet sich aus dem vorigen durch mehrtägiges Aufbewahren im Vacuum unter Jodwasserstoffverlust.

Die wässerige Lösung beider Salze lässt auf Ammoniakzusatz das basische Salz $2(NH_4.O).V_2O_4$ fallen [77]).

Fluorverbindungen. $VOFl_2$ (+ xH_2O?) ist die Zusammensetzung einer Verbindung, welche Berzelius [6]) durch Eindunsten der blauen Lösung von Vanadintetroxyd in Flusssäure als grüne, sirupöse Masse erhielt, aus welcher sich Krystalle (nach Petersen [38]) rautenförmige Prismen) abscheiden. Dieselbe löst sich in Alkohol mit grüner Farbe und wird durch Schwefelwasserstoff blau [6]). Mit Metallfluoriden entstehen aus der wässerigen Lösung in Alkohol unlösliche Doppelsalze (s. d.). — Eine ganz ähnliche Verbindung erhielt Guyard [12]) aus Vanadinpentoxyd, Flusssäure und Alkohol; dieselbe zersetzt sich erst beim Glühen in Fluorwasserstoff und dicke gelbe Dämpfe von wasserfreiem Fluorvanadin. Petersen bestätigte die Angaben Guyards nicht, wohl aber diejenigen von Berzelius. Er legte der Verbindung die Formel $VOFl_2$ (+ xH_2O) bei, da er daraus folgende Doppelsalze erhielt [38]):

Kaliumvanadinoxydifluoride: a) $7KFl.3VOFl_2$. Schwerlöslicher, hellblauer, krystallinischer Niederschlag, der beim Zusatz von überschüssigem Fluorkalium zu einer Lösung von Tetroxyd in Flusssäure ausfällt. Leicht löslich in verdünnten Säuren, unveränderlich bei 120°, schwärzt sich bei höherer Temperatur und entwickelt Fluorwasserstoff. Beim Glühen hinterlässt das Salz einen grünen, wasserlöslichen Rückstand.

b) $2KFl.VOFl_2$. Gleicht dem vorigen und bildet sich beim Zusatz von Fluorkalium zu einer Lösung von überschüssigem, freiem Fluorid [38]) [71]).

Natriumvanadinoxydifluorid $8NaFl.3VOFl_2 + 2H_2O$ entsteht wie das Kaliumsalz a), dem es auch ähnelt. Verliert erst bei 170° einen Teil seines Krystallwassers.

Ammoniumvanadinoxydifluoride: a) $3NH_4Fl.VOFl_2$ fällt beim Zufügen einer Lösung von V_2O_4 in Fluorwasserstoffsäure zu einem Ueberschuss von Fluorammonium in blauen, polarisierenden Oktaëdern

aus. Entsteht ferner[71]) durch Reduktion von Ammoniummetavanadat mittels schwefliger Säure oder Alkohol in flusssaurer Lösung, Neutralisation mit Ammoniak und Zufügen von Ammoniumfluorid; auch mit Hilfe elektrolytischer Reduktion darstellbar[71]). In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer, in Fluoralkalilösung schwer löslich. Geht in Wasser bei 100° langsam in b) über; bei trockenem Erhitzen entweicht Fluorammonium und saure vanadinhaltige Dämpfe[38]).

b) $2NH_4Fl \cdot VOFl_2 + H_2O$ entsteht durch Vermischen berechneter Mengen von a) mit V_2O_4 in HFl-Lösung. Hinterbleibt beim Verdunsten über H_2SO_4 in rein blauen, 5 mm langen vierseitigen Prismen, die bei 97 bis 98° alles Wasser, bei 100° auch etwas Ammoniak abgeben (vergl. auch [87]).

c) $7NH_4Fl \cdot 4VOFl_2 + 5H_2O$ entstand bei dem Versuche, eine Verbindung mit einem Mol. NH_4Fl zu erhalten, in grossen dunkelblauen Lamellen, die bei 100° alles Wasser verlieren.

Auch in diesen Ammoniumsalzen ist das Verhältnis $V : (NH_4Fl + H_2O) = 1 : 3$.

Ammoniumvanadintetrafluorid $2NH_4Fl \cdot VFl_4$ (?) entsteht, wenn die Lösung des Oxyfluorids a) in konzentrierter HFl auf dem Wasserbade eingeengt wird. Blaugrüne, mikroskopische Prismen, nur in der sauren Mutterlauge beständig. Mit Wasser regenerieren sie das Salz a), beim Trocknen verlieren sie Fluorwasserstoff und zerfallen zu einem grüngrauen Pulver.

Schwermetalldoppelsalze: $ZnFl_2 \cdot VOFl_2 + 7H_2O$ erhält man durch Reduktion der Lösung von Vanadinpentoxyd und Zinkoxyd ($V : O = 1 : 1$) in Flusssäure mittels Elektrolyse und Eindampfens in blauen, durchsichtigen, in kaltem Wasser unzersetzt löslichen Prismen, die bei 100° noch 1 Mol. Wasser zurückhalten.

$CdFl_2 \cdot VOFl_2 + 7H_2O$ ist dem entsprechenden Zinksalz analog.

$CoFl_2 \cdot VOFl_2 + 7H_2O$ analog dem Zinksalz; im durchfallenden Lichte flaschengrün, im auffallenden violett; das Pulver ist rot. Bei 160° wird es wasserfrei und braun.

$NiFl_2 \cdot VOFl_2 + 7H_2O$ entspricht dem Kobaltsalz.

B. Sauerstoffverbindungen.

Vanadintetroxyd V_2O_4, Vanadindioxyd VO_2, Vanadinig- oder Hypovanadinsäureanhydrid. Berzelius[6]) erhielt dies Oxyd durch Erhitzen von 10 Teilen V_2O_3 mit 12 Teilen V_2O_5 bei Abschluss der Luft in schwarzen, erdigen Klumpen. Buff und

Wöhler[79]) elektrolysierten geschmolzenes Vanadinpentoxyd unter Anwendung von Platinelektroden, wobei die Masse unter starker Gasentwickelung allmählich teigig wird und, nach dem Auskochen, mit Natron das Tetroxyd als glänzendes dunkel stahlfarbenes Pulver hinterlässt. Nach Roscoe[7a]) verwandelt sich Vanadintrioxyd, mehrere Monate lang der Luft ausgesetzt, in indigoblaue Krystalle von Tetroxyd, welche später unter Bildung von $V_2O_4 . V_2O_3 + 8H_2O$ [67]) grün werden. Crow[75]) erhielt das Tetroxyd durch Glühen von $V_2O_4 . 4HCl . 3H_2O$ im Kohlensäurestrom; bei gleicher Behandlung, nach Berzelius sogar schon im Vacuum, verliert auch das Tetroxydhydrat sein Wasser, wobei ein dunkelgrünes, amorphes Pulver entsteht. Guyard[12]) stellte V_2O_4 dar durch Schmelzen von V_2O_5 mit krystallisierter Oxalsäure, bis eine grünlichblaue, wasserlösliche Masse entstand (oxalsaures Vanadindioxyd), die er bei Luftabschluss glühte. Ditte[64]) erhielt V_2O_4 in dunkelbauen Nadeln bei der Reduktion von V_2O_5 mit schwefliger Säure. Schliesslich sei erwähnt, dass der Glührückstand von Ammoniumvanadat neben V_2O_3, V_2O_5 und VN hauptsächlich aus V_2O_4 besteht. — Die Lösung eines Tetroxydsalzes erhält man, wenn man eine schwefelsaure Lösung von Pentoxyd mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Zucker oder Alkohol reduziert, oder indem man durch die saure Lösung eines niederen Oxyds einen Luftstrom leitet[7]).

Das Tetroxyd oxydiert sich allmählich an der Luft; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkalien. In Karbonaten löst es sich mit brauner, in Bikarbonaten mit blassblauer Farbe. Es ist neutral gegen Pflanzenfarben und bildet mit Säuren und Basen Salze; bei der Erweichungstemperatur des Glases schmilzt es noch nicht, im Wasserstoffstrom wird es zu Trioxyd reduziert[75]).

Vanadintetroxydhydrat $V_2O_4 + 7H_2O$. Fällt man vanadinsäurefreies Tetroxydsulfat mit Soda, so setzt sich eine grauweisse leichte Masse aus der nun farblosen Flüssigkeit ab, die unter sorgfältigem Ausschluss von Luft auf dem Filter gewaschen und getrocknet werden muss. Durch Erhitzen im Vakuum geht das Pulver in schwarzes V_2O_4 über, durch Oxydation an der Luft wird es leicht braun; es löst sich in Säuren und Alkalien[6]).

$V_2O_3 . V_2O_4$ entsteht[64]), wenn man Vanadinsäure oder Ammoniumvanadat mit Arsenik auf Rotglut erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein preussisch-blaues, krystallisiertes Pulver, löst sich schon in der Kälte in Salpetersäure.

Verbindungen des Tetroxyds mit Basen.

Vanadinigsaure Salze, Hypovanadate, Vanadite.

Die Vanadite[6]) sind braun oder schwarz, nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich, in überschüssigem Alkali aber sind auch diese gänzlich unlöslich. Alle Vanadite sind sehr oxydabel und werden in feuchtem Zustand an der Luft schnell grün, ihre Lösung wird, eventuell unter Abscheidung von Vanadat, farblos. Die unlöslichen Vanadite lösen sich bei dieser Oxydation zunächst auf und krystallisieren dann als Vanadate wieder aus. Von Tanninlösung werden Vanadite blauschwarz gefärbt, von Schwefelwasserstoff in Sulfosalze verwandelt.

Kaliumvanadit $K_2O \cdot 2V_2O_4 + 7H_2O$, erhält man[6]), wenn man die heisse Lösung von Vanadinoxyd in Schwefelsäure oder Salzsäure mit überschüssiger Kalilauge versetzt und in einem wohlverschlossenen Gefäss erkalten lässt; die schwarzbraune Flüssigkeit wird dabei unter Abscheidung kleiner, sehr glänzender bräunlicher Krystallschuppen hellgelb. Die zuerst mit verdünntem KOH, dann mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle sind an der Luft unveränderlich und leicht löslich in Wasser. — Ditte[65]) will das Salz mit nur einem Mol. Krystallwasser durch Zusammengiessen heisser Lösungen von Vanadinsäure und Jodkalium erhalten haben; desgleichen wasserfrei durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit KJ im bedeckten Porzellantiegel.

Natriumvanadit $Na_2O \cdot 2V_2O_4 + 7H_2O$, entsteht wie das Kaliumsalz in braunen Krystallaggregaten[67]).

Ammoniumvanadit $(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_4 + 3H_2O$, ist erhältlich wie das Kaliumsalz und wird durch überschüssiges Ammoniak als braunes Pulver niedergeschlagen. Ueber Schwefelsäure kann es getrocknet werden, über Chlorcalcium dagegen verliert es Ammoniak und wird in Wasser unlöslich[6]). — In wasserfreiem Zustande erhielt Ditte[77]) das Salz als grünen Niederschlag durch Fällen seines Vanadinoxybromids und -jodids mit Ammoniak.

Erd- und Schwermetallvanadite entstehen durch Umsetzung aus Kaliumvanadit[6]).

Baryumvanadit $BaO \cdot 2V_2O_4 + 5H_2O$ entsteht als gelbbrauner Niederschlag durch Zusatz von Barytwasser zu einer sauren Tetroxydverbindung bis zur alkalischen Reaktion[67]).

Das Bleisalz ist braun, das Silbersalz schwarz[67]), Mangan- und Eisensalz wurden gleichfalls erhalten[6]).

Vergl. hierzu auch Nachtrag.

Verbindungen des Tetroxyds mit Säuren.

Diese Verbindungen entstehen [6]) durch Lösen von Vanadintetroxyd, besser Tetroxydhydrat in Säuren, ferner durch Oxydation niederer Vanadinoxyde in saurer Lösung, schliesslich durch Reduktion von Vanadinpentoxyd, gleichfalls in saurer Lösung. Die Salze des Vanadintetroxyds sind braun, grün oder blau, die Lösungen meist blau. Die Salze besitzen einen den Eisenoxydulverbindungen ähnlichen Geschmack, krystallisieren schwierig und nehmen an der Luft grünliche Färbung an. — Da sie das (vierwertige) Radikal V_2O_2 enthalten, so können sie als Divanadyl- kürzer als Vanadylverbindungen bezeichnet werden.

Die sich von den Halogenwasserstoffsäuren ableitenden Salze wurden bereits bei den „Halogenverbindungen“ (S. 109) besprochen.

Vanadylnitrat $VO_2 . (NO_3)_2$ (salpetersaures Vanadintetroxyd), erhält man durch Auflösen von Vanadinnitrid, Sesquioxyd oder Tetroxydhydrat in Salpetersäure. Die entstehende blaue Lösung oxydiert sich nicht beim Kochen, sondern erst bei völligem Eindampfen, wird grünlich und hinterlässt schliesslich Vanadinsäure [6]). — Nach Guyard entsteht beim Lösen von Tetroxyd in Salpetersäure sofort Vanadinsäure, und eine solche salpetersaure Lösung kann nicht einmal durch Alkohol reduziert werden. Dagegen lassen sich Lösungen von Vanadylnitrat erhalten durch Umsetzung von Vanadylchlorid oder -sulfat mit Silber- oder Baryumnitrat [12]).

Verbindungen mit schwefliger Säure [80]) (vergl. auch Nachtrag). Vanadylsulfit $3VO_2 . 2SO_2 + 4{,}5H_2O$. 2 Mol. Ammoniumvanadat werden mit 1 Mol. Baryumhydroxyd umgesetzt, das Ammoniak weggekocht, und in die Lösung dauernd schweflige Säure eingeleitet. Die vom Baryumsulfat abfiltrierte Lösung hinterlässt, wenn sie unter fortwährendem Einleiten von SO_2 auf dem Wasserbade verdunstet wird, Vanadylsulfit in dunkelbraunen, mikroskopischen, quadratischen Tafeln, die an der Luft SO_2 verlieren.

Ammoniumvanadylsulfite. 1. Blaues: $(NH_4)_2O . 2SO_2 3VO_2 + H_2O$. Das mit SO_2 gesättigte Gemisch von 1 Mol. $NH_4 . VO_3$ und 1 Mol. NH_3 scheidet, wenn es unter Einleiten von schwefliger Säure abgedampft wird, mikroskopische, dunkelblaue, länglich rechteckige Tafeln aus, die an der Luft und in kalter Lösung beständig sind. Entsteht auch bei Zusatz von 1 Mol. $(NH_4)_2SO_3$ zu reduzierter Vanadatlösung.

2. Grünes: $(NH_4)_2O . 2SO_2 . VO_2 + 2H_2O$, entsteht, wenn man zu einer mit SO_2 reduzierten Ammoniumvanadatlösung soviel $(NH_4)_2SO_3$-

Lösung zufügt, dass der entstehende blaugraue Niederschlag wieder in Lösung geht, und dann die Lösung eindampft. Mikroskopische, hellgrüne, achteckige Tafeln, die luftbeständig, aber nicht ohne Zersetzung löslich sind [80]).

Kaliumvanadylsulfite. 1. Blaues: $K_2O \cdot 2SO_3 \cdot 3VO_2$, lässt sich darstellen wie das blaue Ammonsalz; mikroskopische, rhombische Tafeln, an der Luft zersetzlich, in H_2O ohne Zersetzung löslich.

2. Grünes: $K_2O \cdot 2SO_3 \cdot VO_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$, analog dem grünen Ammonsalz; mikroskopische, länglich rechteckige Tafeln, unkrystallisierbar und luftbeständig [80]).

Natriumvanadylsulfite sind zersetzlicher als die vorigen. 1. Blaues: $Na_2O \cdot 2SO_3 \cdot 3VO_2 + 4H_2O$, grössere, prismatische Krystalle; bei der Darstellung ist jede Erwärmung zu vermeiden.

2. Grünes: $Na_2O \cdot 2SO_3 \cdot VO_2 + 5H_2O$, entsteht wie das grüne Ammonsalz [80]).

Verbindungen mit Schwefelsäure (vergl. auch Nachtrag). Vanadylsulfat $V_2O_2(SO_4)_2 = V_2O_4 \cdot 2SO_3$ oder $VO_2 \cdot SO_3$, existiert in einer löslichen und einer unlöslichen Form. Die erstere erhielt Berzelius [6]) durch Eindampfen einer konzentrierten Lösung von Vanadintetroxydhydrat in Schwefelsäure bei mässiger Temperatur oder im Vakuum; es bildet eine blaue, amorphe, durchscheinende Masse, deren Lösung bei freiwilligem Verdunsten grün wird, dann grünes Oxyd abscheidet und schliesslich rein blau und neutral ist. Die Verbindung wird bei 100° braun, löst sich jedoch wieder mit blauer Farbe in Wasser. — Offenbar derselbe Körper entsteht als wasser- und alkohollöslicher Gummi, wenn die unlösliche Form mehrere Stunden mit wenig Wasser auf 130° erhitzt und die entstandene Lösung über H_2SO_4 verdunstet wird [18]); oder wenn die Lösung des Heptahydrats $V_2O_4 \cdot 2SO_3 + 7H_2O$ zur Trockene eingedampft wird; schliesslich, wenn die konzentrierte Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure mit Alkohol unter gleichzeitigem Eindampfen reduziert, oder V_2O_5 mit einem Gemisch von H_2O, C_2H_5OH und H_2SO_4 behandelt wird [12]). — Liefert bei Luftzutritt erhitzt Vanadinpentoxyd, bei Luftabschluss Tetroxyd; zersetzt sich beim Schmelzen mit $KHSO_4$ erst in heller Rotglut; die wässerige Lösung reagiert gegen NH_4VO_3, Na_2HPO_4 und K_2CrO_4 wie die des Trisulfats $V_2O_4 \cdot 3SO_3 + 15H_2O$ [18]).

Die unlösliche Modifikation entsteht [18]), wenn die Trisulfatverbindungen mit 4 und 15 Mol. H_2O oder deren Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht werden. Dieselbe bildet ein schweres, graugrünes, mikrokrystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser gänz-

lich unlöslich ist und sich auch in der Hitze, selbst in verdünnten Säuren kaum löst. Beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 130° geht es in die lösliche Modifikation über, mit mehr Wasser bildet sich noch ein grüner Niederschlag. Alkalilösung zersetzt unter Ausscheidung von braunem Hydroxyd.

Hydrate: $V_2O_4 . 2SO_3 + 2H_2O$, wird erhalten[6]), wenn man die Lösung von V_2O_5 in Schwefelsäure so lange mit Oxalsäure versetzt, als noch Kohlensäureentwickelung stattfindet, oder die (verdünntere) kalte Lösung mit H_2S reduziert, und dann konzentriert. Die sich hierbei abscheidende hellblaue Krystallrinde, welche vielleicht mit dem Salz $V_2O_4 . 3SO_3 + 4H_2O$ identisch ist, da dies bei nachfolgender Behandlung dasselbe Verhalten zeigt, wird mit Alkohol gewaschen, welcher ihr Säure entzieht; sie zerfällt bei längerer Berührung mit demselben in ein voluminöses, himmelblaues, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver. Die Verbindung löst sich langsam in kaltem, schnell in heissem Wasser und zerfliesst an feuchter Luft zu einer blauen Flüssigkeit, die an trockener Luft wieder tief dunkelblaue Krystallgruppen ergibt, welche manchmal aus Prismen mit rhombischer Basis bestehen. Sie löst sich kaum in wasserfreiem Alkohol, reichlich in solchem von D. 0,833. Beim Erhitzen verliert sie zuerst Wasser, dann schweflige und schliesslich Schwefelsäure, während reines Vanadinpentoxyd zurückbleibt.

$V_2O_4 . 2SO_3 + 7H_2O$. Man behandelt das Trisulfat $V_2O_4 . 3SO_3 + 6H_2O$ oder den Rückstand der eingedampften Lösung von V_2O_4 in Schwefelsäure so lange mit Alkohol, als derselbe noch Säure fortnimmt[75]). Der Körper schwillt dabei sehr auf und bildet ein zerfliessliches lichtblaues Pulver, dessen wässerige Lösung sich beim Eindampfen im Vakuum zersetzt, bei rascherem Einengen aber das Hydrat $V_2O_4 . 2SO_3 + 4H_2O$ hinterlässt.

Trisulfate: $V_2O_4 . 3SO_3 + 4H_2O$, Darstellung vergl. $V_2O_4 . 2SO_3 + 2H_2O$. Setzt man zu dem zunächst erhaltenen blauen Sirup konzentrierte Schwefelsäure zu, so wird die Verbindung in lichtblauen sehr feinen Nadeln ausgefällt. Die Mutterlauge wird abgegossen und die Krystalle mit Alkohol gewaschen. Nach 24stündigem Erhitzen bei 100° ist ihr Gewicht noch nicht konstant. Sie lösen sich nicht in Aether, kaum in verdünntem Alkohol, sehr langsam in kaltem, rasch in heissem Wasser, zerfliessen aber an der Luft zu einem blauen Honig[18]), vergl. auch[75]). Ein Hydrat mit 6 Mol. H_2O, welches eine lichtblaue Krystallmasse von den Eigenschaften des Tetrahydrats bildet, wurde erhalten durch Eindampfen einer mit SO_2 reduzierten Lösung von V_2O_4 in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade[75]).

Ein solches mit 15 Mol. H_2O scheidet sich aus[18]), wenn man die stark konzentrierte Lösung des Tetrahydrats mit Alkohol übergiesst. Durchsichtige Masse von Wachskonsistenz, welche sich über Schwefelsäure nicht verändert, in verdünntem Alkohol leicht löslich ist und bei 125° noch 5 Mol. H_2O zurückhält. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniumvanadat dunkelgrün und scheidet beim Kochen einen schwarzen Niederschlag aus. Na_2HPO_4 erzeugt einen graublauen Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Essigsäure; K_2CrO_4 fällt gelbbraun. Beim Kochen mit konzentrierter H_2SO_4 entsteht die unlösliche Verbindung $V_2O_4 . 2SO_3$; bei 330° wird das Salz noch nicht zersetzt. 1 Mol. des Salzes bildet mit 1 Mol. K_2SO_4 ein leicht lösliches Doppelsalz, welches beim Eindampfen als klarer Sirup erhalten wird, der mit der Zeit ein blaues, wenig lösliches Pulver ausscheidet. Mit diesem Doppelsalz identisch ist wohl

Kaliumvanadylsulfat $K_2O . 3SO_2 . 2VO_2$. Man erhält dies Salz[6]), wie die folgenden, durch Mischen der Lösungen der Komponenten bei Verwendung eines geringen Ueberschusses von Vanadinsalz. Nach dem Abdunsten zum Sirup fällt Alkohol ein lichtblaues, leicht lösliches Pulver, dessen Lösung zu einer blassblauen Masse eintrocknet. Nach Koppel und Behrendt krystallisiert dies Salz, wie die folgenden, nur bei hoher Temperatur, und zwar in mikroskopischen, vierseitigen Tafeln[80]).

Natriumvanadylsulfat $Na_2O . 3SO_3 . 2VO_2 + 2{,}5H_2O$.

Ammoniumvanadylsulfate $(NH_4)_2O . 3SO_3 . VO_2 + 3.5H_2O$ und $(NH_4)_2O . 3SO_3 . 2VO_2 + H_2O$[80]).

Vanadyldithionat entsteht durch Umsetzung von Vanadylsulfat mit Baryumdithionat und Eindunsten der Lösung im Vakuum. Krystalle, die sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzen.

Vanadylphosphat. Aus einer Lösung von V_2O_4 in etwas überschüssiger Phosphorsäure krystallisiert beim Eindunsten unter 50° neutrales Salz in kleinen blauen Krystallen aus, die an der Luft zu einem dicken Magma zerfliessen. Beim Erhitzen wird der so erhaltene blaue Sirup weiss und bläht sich auf, bei Weissglut schmilzt er nur unvollständig, wird dabei schwarz und in Wasser unlöslich. — Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung einen weissgrauen, anfangs sehr gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen bläulichweiss wird, sich mit Wasser blau färbt und, in warmem Wasser gelöst, ein basisches Salz hinterlässt[6]).

Vanadylarsenat. Eine Lösung von Vanadintetroxyd in überschüssiger Arsensäure hinterlässt beim Eindunsten eine Rinde aus

hellblauen Krystallkörnern, die sich selbst in kochendem Wasser ausserordentlich langsam lösen, einmal gelöst aber in Lösung bleiben; in Salzsäure lösen sie sich schnell. Vermeidet man einen Ueberschuss von Arsensäure, so erhält man ausser obigem Salz ein wahrscheinlich basisches, viel leichter lösliches Salz als gummiartige Masse. Verhalten der wässerigen Lösungen wie beim Phosphat[6]).

Vanadylborat wird gefällt, wenn eine Lösung von Vanadylsulfat mit Boraxlösung versetzt wird. Gräulichweisser, an der Luft grün werdender Niederschlag, der sich mit blauer Farbe in Borsäure auflöst. Diese Lösung wird von Schwefelwasserstoff in eine braune Lösung von Schwefelvanadin in Borsäure verwandelt, wird an der Luft grünlich und hinterlässt beim Abdunsten eine unreine grüne Masse.

Vanadylkarbonat scheint nur in Doppelsalzen beständig zu sein.

Vanadylsilikat. Hellgraues Pulver, das an der Luft erst braun, dann grün wird[6]).

Vanadylsilicofluorid. Die blaue Lösung von V_2O_4 in Kieselfluorwasserstoffsäure gibt beim Verdunsten einen mit Krystallen gemengten Sirup.

Vanadylmolybdat bildet eine purpurfarbene Lösung, die an der Luft blau, dann gelb wird.

Vanadylwolframat fällt aus konzentrierten Lösungen als braune, in Wasser teilweise mit gelber Farbe lösliche Masse[6]).

Vanadylchromat. Tetroxydhydrat löst sich in Chromsäure mit braungelber Farbe; beim Verdunsten hinterbleibt ein dunkelbrauner, in Wasser nur teilweise löslicher Firnis, aus dessen Lösung Schwefelwasserstoff einen blassgrünen Niederschlag fällt.

Vanadylferrocyanid entsteht durch Versetzen einer Lösung pentoxydfreien Vanadindioxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz als citronengelbe, voluminöse, säureunlösliche Verbindung, die nach dem Trocknen ein grünes Pulver gibt. Rotes Blutlaugensalz liefert eine gallertartige grüne Masse.

Vanadylcyanid erhält man durch Digestion von V_2O_4 mit wässeriger Blausäure unter Luftabschluss als dunkelbraune, gallertartige Verbindung, die nicht grün wird und in Cyankalilösung löslich ist[6]).

Vanadylrhodanide vergl. Nachtrag.

Vanadyloxalat entsteht beim Sättigen von Oxalsäure mit Vanadintetroxydhydrat und Eindunsten als schön hellblauer, durchscheinender Gummi, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser

löslich. Bei Gegenwart überschüssiger Oxalsäure krystallisiert ein blaues, leicht lösliches Salz. Das Kaliumdoppelsalz ist ein dunkelblauer, langsam in Wasser löslicher Firnis (vergl. hierzu Nachtrag).

Vanadyltartrat bildet eine schön blaue, durchscheinende, gesprungene Masse, langsam in Wasser löslich, Ammoniak löst mit prächtiger Purpurfarbe, die an der Luft verblasst. Das Kaliumdoppelsalz ist eine violettblaue, gesprungene Masse, die durch Zufügen von Ammoniak purpurfarben wird [6]).

Vanadylcitrat ist schwarzblau, in Wasser mit blauer, in Ammoniak mit braungelber, an der Luft verbleichender Farbe löslich.

Vanadylacetat. Die Lösung von Vanadintetroxydhydrat in konzentrierter Essigsäure ist blau, wird beim Verdunsten grün, und hinterlässt dunkelgrüne mikroskopische Würfel und Prismen, in Wasser mit grüner Farbe langsam löslich. Kaliumacetat gibt keinen Niederschlag.

Vanadylsuccinat. Weisses Pulver.

Vanadylformiat, blaue, undurchscheinende, wasserlösliche Salzmasse. Die neutrale Lösung färbt sich dunkelgrün.

Vanadylbenzoat. Gelbliches Pulver.

Gerbsaures Vanadyl. Tetroxydsalze färben sich mit Galläpfelaufguss tintenfarbig; beim Stehen senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag in einer durchscheinenden bläulichen Flüssigkeit nieder (Unterschied von Pentoxydsalzen) [6]).

VI. Die Verbindungen des fünfwertigen Vanadins.

A. Halogenverbindungen.

1. Verbindungen mit Chlor.

Vanadinpentachlorid VCl_5, ist nicht bekannt und scheint nicht existenzfähig zu sein [7]).

Vanadinoxychlorid $VOCl_3$, wurde von Berzelius entdeckt [6]) und von Šafařik [35]), sowie besonders von Roscoe [7a]) ausführlich untersucht. Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemisch von feingepulvertem Vanadinpentoxyd mit Zuckerkohle im Wasserstoffstrom zum Glühen, führt die Substanz in eine Retorte über und leitet durch deren Tubulus trockenes Chlor, während man mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Das destillierende rötliche Oxychlorid kocht man alsdann

am Rückflusskühler einige Stunden im Kohlensäurestrom, und rektifiziert schliesslich wiederholt über Natrium. — Noch besser [35] [7a]) erhält man das Oxychlorid durch Ueberleiten von Chlor über Vanadintrioxyd; die Reinigung des Produktes erfolgt wie oben. Schliesslich entsteht Vanadinoxychlorid [81]) beim Ueberleiten von Salzsäuregas über sehr gelinde erwärmtes Vanadinpentoxyd nach der Gleichung $V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_3 + 3H_2O$. Nimmt man diese Reaktion aber nicht bei Gegenwart wasserentziehender Mittel vor, so zersetzt das entstehende Wasser das Oxychlorid sofort wieder, und es bildet sich ein braunes im Salzsäurestrom flüchtiges Oel, eine Lösung von $VOCl_3$ in konzentrierter Salzsäure, welche Šafařik [63]) fälschlich für ein neues Chlorid der Zusammensetzung $V_2O_5 . 2HCl$ oder $V_2O_3Cl_4$ ansah, während ihm Smith und Hibbs [82]) die Formel $2VO_2 . 3H_2O . 4HCl$ beilegten. Die Ausbeute nach dieser letzteren Methode ist schlecht.

$VOCl_3$ wurde von Berzelius noch für sauerstofffrei gehalten. Es bildet eine citronengelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 126,7° bei 767 mm, die bei −15° noch flüssig bleibt. $D_{14,5} = 1{,}841$, $D_{17,5} = 1{,}836$, $D_{21} = 1{,}828$. Dampfdichte nach Thorpe 8,064, nach Šafařik 6,41 (bei 227°), nach Roscoe 6,108 (bei 186°). Die Theorie erfordert 6,000. Der Dampf ist intensiv gelb.

Das Chlorid stösst an der Luft rotgelbe Dämpfe von V_2O_5 und HCl aus, färbt sich blutrot, schmeckt dann wie Eisenchlorid und wird durch Erhitzen blau unter Bildung von $VOCl_2$. Durch wenig Wasser trübt es sich unter Abscheidung von V_2O_5, in mehr Wasser löst es sich zu einer schwarzgelblichen Flüssigkeit, welche allmählich unter Chlorentwickelung grün, dann blau wird. In absolutem Alkohol geht diese auf Reduktion beruhende Zersetzung schneller [7a]); mit Aether entsteht nach Bedson [84]) bei 2- bis 3stündigem Erhitzen eine dunkelbraune Lösung des Körpers $VOCl_3 . (C_2H_5)_2O$. Durch Kalium wird es bei Siedetemperatur noch nicht zersetzt, Ammoniakgas reagiert mit grosser Heftigkeit und bildet Nitride; eine Reduktion zu Metall mittels Wasserstoff ist nicht ausführbar [7a]).

Den früher übersehenen Gehalt an Sauerstoff wies Roscoe durch Ueberleiten des Oxychloriddampfes über glühende Kohle nach, wobei CO_2 gebildet wurde. Erhitztes Magnesium oder Natrium verbrennt im Dampfe des Oxychlorids zu Oxyd; leitet man $VOCl_3$, gemischt mit Wasserstoff, durch glühende Röhren, so entsteht Vanadintrioxyd neben verschiedenen Chloriden des Vanadins.

Die Analyse des Vanadinoxytrichlorids wurde von Roscoe zur Atomgewichtsbestimmung des Vanadins benützt [7a]).

2. Verbindungen mit Brom.

Vanadinoxytribromid (Vanadyltribromid) $VOBr_3$ (Roscoe). Leitet man Bromdampf über glühendes Vanadintrioxyd, so bilden sich dichte, gelbe Dämpfe von $VOBr_3$, welche sich zu einer dunkelroten durchsichtigen Flüssigkeit verdichten. Dieselbe wird durch Rektifikation im Vakuum vom beigemengten Brom getrennt; bei gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich gegen 180° in $VOBr_2$ und Br[7c]).

Das Oxytribromid ist etwas röter und durchsichtiger, als Brom. Es siedet unter 100 mm Druck bei 130 bis 136°, ist sehr hygroskopisch und an feuchter Luft zersetzlich; es zerfällt beim Aufbewahren in $VOBr_2$ und Brom. $D_0 = 2{,}9673$, $D_{14{,}5} = 2{,}9325$ [7c]).

$V_2O_3Br_4$ (?) erhielt Šafařik[63]) in braunen, metallisch bläulich schimmernden zerfliesslichen Nadeln, oder als lockeres pulveriges oder festes rindenförmiges Sublimat, als er das Reaktionsprodukt der Reduktion von Vanadinsäure mit Natrium, gemischt mit Kohle, im Bromdampf glühte. Raucht schwach an der Luft, und zerfliesst zu einem braunen, später blauen Liquidum. Ist schwer sublimierbar und liefert in feuchtem Zustande ein klares Destillat, das zu meergrünen Krystallen erstarrt.

Verbindungen mit Jod konnten nicht erhalten werden.

3. Verbindungen mit Fluor.

Vanadinsäure löst sich in Fluorwasserstoffsäure leicht zu einer schwach grünlichen Flüssigkeit auf, welche beim Verdunsten einen braunroten fluorhaltigen in Wasser mit gelbroter Farbe löslichen Rückstand hinterlässt, dem jedoch keine bestimmte Zusammensetzung zukommt (Petersen[38]). Eine frühere Angabe von Berzelius[6]) konnte nicht mehr bestätigt werden. Dieser beschreibt als Abdampfrückstand der Lösung von Vanadinsäure in Flusssäure eine farblose Salzmasse, die beim Erhitzen rot wird und schliesslich in Fluss- und Vanadinsäure zerfällt.

Petersen[38]) erhielt Doppelsalze der folgenden Vanadinfluoride: VFl_5(?), $VOFl_3$, VO_2Fl, $VFl_5 . VOFl_3$, $VOFl_3 . VO_2Fl$(?), VO_2Fl; Ditte[85]) will solche von V_2O_5 mit Fluoralkalien erhalten haben.

Kaliumverbindungen: $2KFl . VOFl_3$ entsteht als reichlicher Niederschlag kleiner, vierseitiger Prismen, wenn eine Lösung von V_2O_5 in Fluorwasserstoffsäure zu einer Lösung von Kaliumfluorid gesetzt wird. Ueber Schwefelsäure wird das Salz unter Zersetzung rotbraun, beim

Trocknen an der Luft, ebenso bei 100°, entwickelt es Fluorwasserstoff, beim Glühen hinterlässt es vanadinsaures Kali, während sich etwas Vanadin verflüchtigt; es ist nach Petersen das Zersetzungsprodukt einer Pentafluoridverbindung.

$4KFl . VFl_5 . VOFl_3$ scheidet sich aus der Mutterlauge des vorhergehenden beim Stehen aus und bildet rein weisse, mikroskopische Büschel von Nadeln. Leicht löslich in H_2O und HFl, schwer in Fluorkaliumlösung; an der Luft unverändert haltbar, verhält sich beim Glühen wie das vorige[38]).

$HFl . 3KFl . 2VOFl_3$ (oder $3KFl . VFl_5 . VOFl_3$) bildet sich beim Auflösen einer der vorigen Verbindungen in heisser Fluorwasserstoffsäure, aus der es beim Erkalten in schönen, farblosen, seideglänzenden Prismen auskrystallisiert, die sich beim Trocknen bis zu 100° kaum verändern und sich beim Glühen wie die vorigen Salze erhalten. Baker legte ihm fälschlich die Formel $3KHFl_2 . 2VOFl_3$ bei.

Die folgenden beiden Salze gaben etwas schwankende Analysenzahlen:

$3KFl . 2VOFl_3$(?) entsteht neben einer gelben Lösung, wenn das Salz $2KFl . VOFl_3$ noch feucht bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig Wasser behandelt wird; kleine Nadeln.

$4KFl . VOFl_3 . VO_2Fl$(?) bildet sich bei Zusatz einer heissen Lösung von $2KFl . VOFl_3$ zu einer kochenden Fluorkaliumlösung, sowie beim Abdampfen einer Lösung von V_2O_5 in HFl und Filtrieren der Lösung des hinterbleibenden Rückstandes in eine kochende Fluorkaliumlösung. Voluminöser, krystallinischer, stark glänzender Niederschlag[38]).

Kaliumvanadindioxyfluorid. a) $2KFl . VO_2Fl$. Man versetzt die warme Lösung von V_2O_5 in HFl bis zur schwach sauren Reaktion mit KOH, filtriert von schwer löslichen weissen Salzen ab und lässt erkalten; oder man löst den Eindampfrückstand von V_2O_5 in Wasser und filtriert in eine heisse Fluorkaliumlösung; oder man löst Vanadinsäurehydrat unter Zusatz von etwas HFl in Fluorkaliumlösung und dampft ein (Petersen). Entsteht auch beim Umkrystallisieren von $3KFl . VO_2Fl$ aus Fluorkaliumlösung, sowie beim Schmelzen von V_2O_5 mit Kaliumfluorid (Ephraim[86]). Sechsseitige Prismen, bei Abwesenheit von Wasser oder in ganz starker Fluorkaliumlösung weiss, bei Gegenwart von Wasser stroh- bis goldgelb, wegen Dissociation in KFl und das gelbe Salz $3KFl . 2VO_2Fl$. In Wasser leicht löslich, ohne Gewichtsverlust schmelzbar, hinterlässt bei starkem Glühen vanadinsaures Kalium. Oxydationsprodukte dieses Körpers s. u. Pervanadate.

b) $3KFl.2VO_2Fl$. Entsteht beim Umkrystallisieren des vorigen aus Wasser in gelben strahligen Aggregaten und gleicht ihm in seinem Verhalten. Piccini und Giorgis[71]) erhielten es durch Einwirkung warmer Vanadinsäure auf Kaliumfluorid in gelblichen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sehr beständig sind und sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. $3KFl.2VO_2Fl.H_2O$ ist nach Petersen die Formel eines Salzes, welchem Baker[87]) infolge falscher Analysenmethode die Zusammensetzung $6KFl.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$ beilegte, und welches er beim Abkühlen der Lösung von V_2O_5 in Kaliumfluorid in gelblichen, dünnen, wahrscheinlich hexagonalen Plattenaggregaten erhielt.

Eine grössere Anzahl von Verbindungen des Typus $xV_2O_5.yKFl$, welche Ditte[85]) durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten haben will, existiert nach Ephraim[86]) nicht. Bei dieser Schmelze bildet sich vielmehr nur das Doppelfluorid $2KFl.VO_2Fl$, sowie bei Anwendung überschüssiger Vanadinsäure, auch saures Vanadat. Der Vollständigkeit halber seien jedoch die Verbindungen Dittes hier wenigstens der Formel nach angeführt:

$KFl.3V_2O_5 + 5H_2O$; $KFl.4V_2O_5 + 8H_2O$; $2KFl.3V_2O_5 + 6H_2O$; $V_2O_5.2KFl$ (auch + 2 und $3H_2O$); $KFl.2V_2O_5 + 8H_2O$; $2KFl.3V_2O_5 + 4H_2O$; $4KFl.V_2O_5 + 2$ oder $3H_2O$.

Natriumverbindungen: $3NaFl.VOFl_3.VO_2Fl.H_2O$(?) erhielten Piccini und Giorgis[71]) bei mässigem Eindampfen einer Lösung von Natriumkarbonat und Vanadinpentoxyd in Fluorwasserstoffsäure (3 Na : 2 V); scheidet sich bei mehrtägigem Stehen als leicht veränderliches krystallinisches Pulver aus, welches sich nach dem Dekantieren der Mutterlauge in gelbliche tafelförmige Prismen verwandelt.

Für die Doppelfluoride vom Typus $xV_2O_5.yNaFl$ gilt wahrscheinlich gleichfalls das für die entsprechenden Kaliumverbindungen Gesagte. Ditte[85]) will hier die folgenden Körper erhalten haben: $3V_2O_5.2NaFl + 18H_2O$; $V_2O_5.2NaFl$; $V_2O_5.4NaFl + 3H_2O$; $2V_2O_5.NaFl + 10H_2O$ und $V_2O_5.3NaFl + 5H_2O$.

Ammoniumverbindungen: Ammoniumvanadinoxytrifluorid-Fluorwasserstoff $3HFl.9NH_4Fl.5VOFl_3$, erhielt Petersen[38]) in grossen, farblosen (oder gelblichen?) vierseitigen Prismen, als er zur Lösung von V_2O_5 in Flussäure einen geringen Ueberschuss von Ammoniumfluoird zusetzte und die Lösung einengte, sowie als er die warme Lösung von $3NH_4Fl.VO_2Fl$ in Fluorwasserstoffsäure erkalten liess. Gibt bei 100° HFl ab und hinterlässt beim Glühen Vanadinpentoxyd. Nach Piccini und Giorgis[71]) ist das Salz wahrscheinlich identisch mit

$3NH_4Fl \cdot 2VOFl_3 + H_2O$, welches beim Eindunsten der Lösung des folgenden in 10%iger Flussäure entsteht. Es gibt beim Lösen in Schwefelsäure HFl ab, und zersetzt sich sowohl in Wasser, wie in Fluorwasserstofflösung.

Ammoniumvanadindioxyfluorid $3NH_4Fl \cdot VO_2Fl$, fällt in grossen, goldgelben Krystallen aus[38]), wenn man die Lösung von V_2O_5 in Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade so lange mit Ammoniak versetzt, bis noch gerade saure Reaktion zu bemerken ist; entsteht ferner beim Lösen von Vanadinsäurehydrat in Fluorammonlösung. Verändert sich schon beim Eindampfen, hinterlässt beim Glühen nur wenig V_2O_5. Piccini und Giorgis[71]) erhielten das Salz auf ähnliche Weise in Oktaëdern. Oxydationsprodukte desselben s. u. Pervanadate.

$3NH_4Fl \cdot 2VO_2Fl + H_2O$ ist wahrscheinlich (Petersen) die Formel eines Salzes, welches Baker[87]) beim Abkühlen der warmen Lösung von Vanadinpentoxyd in Ammoniumfluorid als hexagonale, durchscheinende, gelbliche Platten erhielt.

$3NH_4Fl \cdot 2VO_2Fl$ entsteht beim Umkrystallisieren des Salzes $3NH_4F \cdot VO_2Fl$ aus Wasser[71]); ferner beim Eindampfen einer Lösung von 1 Teil V_2O_5 und 1,5 Teilen NH_4Fl in nicht zu viel Fluorwasserstoffsäure. Gelblichweisse Blättchen, in Wasser mit gelber Farbe löslich und daraus umkrystallisierbar; Petersen hatte dies Salz als $HFl \cdot 7NH_4Fl \cdot 4VO_4Fl$ beschrieben.

Irregeführt durch eine ungenaue Methode zur Bestimmung des Fluors beschreibt Baker[87]) noch einige andere Ammonsalze. Seine Verbindung $12NH_5Fl \cdot V_2O_5 \cdot 2VOFl_3$ ist identisch mit dem Salze $3NH_4Fl \cdot VO_2Fl$, die Verbindung $3NH_4HFl_2 \cdot 2VOFl_3$ ist identisch mit $3HFl \cdot 9NH_4Fl \cdot 5VOFl_3$ (Petersen).

Statt der von Ditte[85]) beschriebenen Verbindungen $V_2O_5 \cdot 2NH_4Fl + 4H_2O$; $V_2O_5 \cdot NH_4Fl$; $V_2O_5 \cdot 4NH_4Fl + 4H_2O$, welche aus Lösungen von Vanadinpentoxyd in Fluorammonium auskrystallisieren sollen, erhielt Petersen[38]) stets nur das Doppelfluorid $2NH_4Fl \cdot VO_2Fl$.

Baryumvanadindioxyfluorid $BaFl_2 \cdot VO_2Fl$, entsteht als pulveriger, schwerer hellgelber Niederschlag beim Umsetzen der Verbindungen $2KFl \cdot VO_2Fl$ mit Baryumchlorid. Kaum löslich in Wasser[86]).

Lithium-, Calcium-, Magnesium- und Eisenverbindungen lassen sich in analoger Weise nicht gewinnen (Ephraim[86]).

Zinkvanadindioxyfluorid $ZnFl_2 \cdot VO_2Fl \cdot 7H_2O$, wurde zuerst von Baker durch Lösen äquivalenter Mengen von Zinkkarbonat und Vanadinpentoxyd in Flussäure und Verdampfen der Lösung erhalten. Er legte ihm zunächst die Formel $ZnO \cdot ZnFl_2 \cdot$

$2VOFl_3 . 14H_2O$ bei. Die richtige Formel wurde von Petersen gemutmasst, von Piccini und Giorgis bewiesen. Harte, gelbe, trimetrische, an der Luft veränderliche Prismen.

Zur Konstitution der Doppelfluoride vergl. Melikoff und Kasanezky[161]), sowie Ephraim[182])[183]).

B. Sauerstoffverbindungen.

Vanadinpentoxyd, Vanadinsäureanhydrid V_2O_5. Diese Verbindung bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Vanadinverbindungen. Sie bildet sich durch Rösten des Ammoniumvanadats, sowie vieler anderer Vanadinverbindungen, z. B. der niederen Oxyde an der Luft. Ueber ihre Gewinnung vergl. S. 85 (Verarbeitung vanadinhaltiger Materalien). Das Vanadinpentoxyd bildet ein rotgelbes (Berzelius[6]), in der Hitze braunrotes Pulver, welches bei beginnender Rotglut schmilzt und beim Erkalten zu einem Aggregat von Krystallnadeln erstarrt, die 3 bis 4 cm Länge und 2 bis 3 mm Breite erreichen[35]). Sie gehören dem rhombischen System an[88]), besitzen die Farbe des krokonsauren Kupferoxyds, die Dichte 3,491 bei 20° und die spezifische Wärme 0,1622[35]). Erhitzt man das Vanadinpentoxyd auf ca. 1750°, so entwickelt es Sauerstoff und geht in Trioxyd über, das sich jedoch beim Erkalten an der Luft wieder zu Tetroxyd (?) oxydiert[66]). Nach Ditte[89]) soll beim Erstarren geschmolzenen Vanadinpentoxyds so viel Wärme frei werden, dass die Masse von neuem ins Glühen gerät. Das aus Ammoniumvanadat gewonnene Pentoxyd ist häufig tetroxydhaltig, es ist dann nach Ditte stahlblau, nach Berzelius schwarz. Bei Gegenwart von mehr als 1% Phosphor erstarrt die Masse mit muschligem Bruch; ein so verunreinigtes Oxyd ist merkwürdigerweise im Wasserstoffstrom nicht reduzierbar[7a]).

Vanadinpentoxyd leitet nicht die Elektrizität[6]), verflüchtigt sich erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens[59]), ist geschmacklos aber giftig[90]), rötet feuchtes Lackmuspapier und schlämmt sich mit Wasser zu einer gelben Milch auf. Ein Liter Wasser löst 0,050 g V_2O_5[89]). Das aufgeschlämmte Oxyd bildet nach dem Trocknen ein feines gelbes Pulver, unlöslich in absolutem, kaum löslich in verdünntem Alkohol. Vor dem Lötrohr auf Kohle verwandelt es sich zum grössten Teil in Trioxyd. Die Borax- und Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün wie Chrom.

V_2O_5 ist leicht reduzierbar, auf nassem Wege sogar schon durch Salzsäure, durch salpetrige Säure, ferner durch schweflige, phosphorige Jod- und Bromwasserstoffsäure u. s. w., durch Oxal-, Citronen-, Wein-

säure, durch Alkohol, Zucker, durch viele Metalle, durch Oxydulsalze wie durch Jodkaliumlösung; auf trockenem Wege durch Ammoniumoxalat, Wasserstoff, Phosphor, Arsenik, schweflige Säure u. s. w., wobei Vanadicovanadate entstehend [6])[65]). Ueber Farbenerscheinungen bei der Reduktion von V_2O_5 durch naszierenden Wasserstoff vergl. Reichard[91]). Chloride, noch rascher Bromide reduzieren die Vanadinsäure beim Schmelzen unter Freiwerden von Halogen[65])[86]). Fluoride reduzieren dagegen nicht, sondern bilden Doppelsalze[86]). Eine sehr rasche und weitgehende Reduktion erleidet Vanadinpentoxyd auch durch Cyankalium; Jodkalium und Phosphorsäure reduzieren quantitativ zu Vanadintrioxyd[65]). Die Reduktion, welche V_2O_5 durch Hydroxylamin und Hydrazin erleidet, ist zur quantitativen Bestimmung dieser Körper neben Ammoniak benutzt worden[19])[20]). Ueber Reaktionsbeschleunigung durch V_2O_5 vergl. [14])[194])[195]).

Nach Ditte[89]) soll das Vanadinpentoxyd in drei Modifikationen vorkommen, die sich durch Hygroskopizität, Löslichkeit etc. unterscheiden. Seine diesbezüglichen Angaben sind aber sehr unwahrscheinlich.

Metavanadinsäure HVO_3, wurde zuerst von Fritzsche[39]) beschrieben. Man erhält sie beim Ansäuern von Vanadatlösungen mit Salpeter- oder Schwefelsäure als braunroten, flockigen Niederschlag, der in Wasser leichter löslich ist, als das Anhydrid[92]) (1 : 1000)[93]). Wird bei längerem Auswaschen mit Wasser schleimig und läuft durchs Filter. Die wässerige Lösung rötet Lackmus. Die Metavanadinsäure löst sich leicht in Alkalien und in Säuren. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tiefgelber Farbe; später scheidet sich aus dieser Lösung ein schwefelsaures Salz aus. Fritzsche gibt an, dass beim Trocknen der feuchten Substanz in der Wärme Stücke von muschligem Bruch entstehen, welche spontan zerspringen und dabei mit grosser Gewalt umhergeschleudert werden[39]). v. Hauer[93]) legt der Säure die Formel einer Pyrosäure $H_4V_2O_7$ bei; nach seinen Angaben verliert sie über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser.

Eine andere Modifikation der Metavanadinsäure, welche Gerland[18]) aus Kupfersalzen, Salmiak und Ammoniumvanadat erhalten haben will, und welche ausgezeichneten Goldglanz besitzen soll, besteht höchst wahrscheinlich, wie Guyard vermutet, aus einem sauren Ammoniumvanadat[12]).

Pyrovanadinsäure $H_4V_2O_7$. Die Existenz dieser Verbindung ist zweifelhaft. Ueber die Pyrovanadinsäure v. Hauers vergl. Metavanadinsäure. Ditte[89]) behauptet, durch Ansäuern einer Ammoniumvanadatlösung mit HNO_3 und nachheriges Kochen der klargebliebenen

Lösung eine Säure dieser Zusammensetzung erhalten zu haben, von der 0,500 g in 1 Liter Wasser löslich sind. Aus der einen von ihm erhaltenen Modifikation des Vanadinpentoxydes soll ferner beim Liegen an der Luft eine zweite Modifikation der Pyrovanadinsäure entstehen, von der sich 8 g in 1 Liter Wasser von 20° lösen. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre soll diese Pyrovanadinsäure sogar noch 6 Mol. H_2O aufnehmen. Diese, sowie eine Reihe fernerer Angaben sind nicht wahrscheinlich.

Ueber Polyvanadinsäuren vergl. Nachtrag.

Verbindungen der Vanadinsäure mit Basen. Salze der Vanadinsäure (Vanadate).

Aehnlich wie die Kieselsäure, aber in noch viel ausgedehnterem Masse, vermag die Vanadinsäure sich unter Wasseraustritt zu kondensieren, und so Gelegenheit zur Bildung der verschiedensten Salzreihen zu geben, die an Fülle und Mannigfaltigkeit auf dem Gebiete der anorganischen Chemie ihres Gleichen kaum haben. Basischen Charakter tragen zunächst die Orthovanadate

$$3\overset{I}{R}_2O \cdot V_2O_5 = 2\overset{I}{R}_3VO_4$$

und die Pyrovanadate

$$2\overset{I}{R}_2O \cdot V_2O_5 = \overset{I}{R}_4V_2O_7.$$

Sie sind nicht sehr beständig, von vielen Metallen überhaupt nicht darstellbar, und verwandeln sich gern unter Abgabe von Alkali in Metavanadate

$$\overset{I}{R}_2O \cdot V_2O_5 = 2\overset{I}{R}VO_3.$$

Die Salze dieser drei Reihen sind meist weiss, bei einigen Schwermetallen gelb oder sogar rot. Die sauren Salze sind dagegen meist schön orangerot, häufig von prachtvollem Metallglanz. Sie gehören z. B. folgenden Reihen an:

$R_2O \cdot 2V_2O_5$ Tetravanadat,
$R_2O \cdot 3V_2O_5$ Hexavanadat,
$R_2O \cdot 4V_2O_5$ Oktovanadat u. s. w.

Aber zwischen diesen Reihen liegt noch eine Unzahl von Zwischengliedern, so z. B. zwischen $R_2O \cdot V_2O_5$ und $R_2O \cdot 2V_2O_5$ die Reihen:

$11R_2O \cdot 12V_2O_5$	$4R_2O \cdot 5V_2O_5$	$3R_2O \cdot 5V_2O_5$	
$6R_2O \cdot 7V_2O_5$	$3R_2O \cdot 4V_2O_5$	$5R_2O \cdot 8V_2O_5$	
$5R_2O \cdot 6V_2O_5$	$2R_2O \cdot 3V_2O_5$	$4R_2O \cdot 7V_2O_5$	u. s. w.

Diese Reihen gehen ausserordentlich leicht von selbst ineinander über. Erwärmt man z. B. eine Lösung von $R_2O \cdot 2V_2O_5$, so fällt häufig $R_2O \cdot 3V_2O_5$ aus, während basischeres Salz in Lösung bleibt u. s. w. Ferner erhält man durch Umsetzung der Alkalivanadate mit Schwermetallsalzen sehr häufig Vanadate, welche in ganz andere Reihen gehören als das angewandte. Ob man diese komplizierten Salze, deren Zusammensetzung häufig so ähnlich ist, dass die Analysen auf mehrere Formeln passen, mit Recht als Individuen betrachten darf, ist immerhin fraglich. Man geht wohl nicht fehl, wenn man eine grosse Anzahl von ihnen als isomorphe Mischungen von mehr und weniger sauren Vanadaten ansieht. Dass das Bestreben der Vanadate, isomorphe Mischungen zu bilden, in der That ein sehr grosses ist, sieht man auch schon daran, dass es gar nicht möglich ist, die Vanadate gewisser Schwermetalle in reinem Zustand aus Alkalivanadaten und Schwermetallsalzen durch Umsetzung zu gewinnen, sondern dass man statt dessen immer stark alkalihaltige Verbindungen erhält. Ueber die Natur der Vanadate vergl. Nachtrag.

Die geschmolzenen Alkalivanadate absorbieren erhebliche Mengen Sauerstoff, welche sie gleich Metallen beim Abkühlen durch Spratzen wieder verlieren. Die Menge des absorbierten Sauerstoffs ist umgekehrt proportional dem Alkaligehalt des Vanadates[94]).

1. Kaliumvanadate.

$4K_2O \cdot V_2O_5 + 20H_2O$. Dieses basische Salz will Ditte[95]) durch Eindampfen einer Lösung von Vanadinsäure mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumhydroxyd, Auswaschen des zurückbleibenden Sirups mit Alkohol und Krystallisieren in einer Kältemischung in weissen glänzenden Nadeln erhalten haben.

Kaliumorthovanadat K_3VO_4 entsteht[37])[96]) beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. K_2CO_3 als gelblichweisse krystallinische Masse, die durch Wasser in Kaliumhydroxyd und Pyrovanadat zerlegt wird. Ditte[95]) will das Salz aus Wasser auch mit 9 oder 12 Mol. H_2O erhalten haben.

Kaliumpyrovanadat $K_4V_2O_7$. Beim Eindunsten der bis zur Sirupsdicke konzentrierten Lösung des Orthovanadats über Schwefelsäure scheidet sich das Salz in langen, harten, monoklinen Krystallen aus, die 3 Mol. H_2O (nach Ditte[95]) $4H_2O$) enthalten. Sie sind zerfliesslich, verlieren über Schwefelsäure 1 Mol., bei 100° 2 Mol., beim Schmelzen alles Wasser und bilden dann eine weisse perlglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Krystallmasse[37])[96])[97]).

Pentakaliumoktovanadat $5K_2O \cdot 4V_2O_5 + 7H_2O$ entsteht, wenn man der Lösung des Pyrovanadates so viel Essigsäure zusetzt, dass die entstehende Färbung beim Erwärmen wieder verschwindet. Bildet beim Verdunsten weisse, kugelig gruppierte, feine Krystalle[96]).

Kaliummetavanadat KVO_3 entsteht[6]) beim Eindunsten berechneter Mengen von Vanadinsäure und Kalilauge als farbloser Sirup, der zu einer milchweissen Masse erstarrt. In Wasser langsam, aber in grosser Menge, in Alkohol nicht löslich. Schmilzt ziemlich leicht zu einer durchscheinenden gelben Flüssigkeit, Lösungswärme = — 4,071 cal. Norblad[37]) erhielt das Salz mit 2 Mol. H_2O in haarfeinen, seidenglänzenden Krystallen, die bei gelindem Trocknen eine asbestartige Masse bildeten, als er Ammoniumvanadat mit Kalilauge bis zur Vertreibung des Ammoniaks kochte, und dann über Schwefelsäure verdunstete. Ditte will das Salz auch mit 1½, 3 und 4 Mol. H_2O erhalten haben.

$11V_2O_5 \cdot 12K_2O + 3{,}5H_2O$ erhielt Ephraim in sandfarbenen harten, würfelförmigen Krystallen aus der Schmelze von Vanadinpentoxyd mit Kaliumchlorid[86]).

Dikaliumhexavanadat $2K_2O \cdot 3V_2O_5 + 2H_2O$ wurde von Rammelsberg[96]) nur einmal als rotbrauner, in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag erhalten. Ditte[95]) erhielt das Salz mit $6H_2O$ aus der Mutterlauge des Tetravanadates in orangebraunen Krystallen.

Kaliumtetravanadat $K_2O \cdot 2V_2O_5 = K_2V_4O_{11}$ entsteht[6]) beim Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Metavanadat und Vanadinpentoxyd. Säuert man die Lösung des Metavanadats bis zur bleibenden Dunkelrotfärbung mit Essigsäure an und lässt dann auskrystallisieren, so erhält man das Salz entweder in grossen rhombischen Krystallschuppen von hervorragend schönem Goldglanz, oder in dicken, durchsichtigen, orangeroten, gut ausgebildeten Krystallen, meist mit 4, aber auch mit 3½, 6, 8 und 10 Mol. H_2O, je nach Art des Auskrystallisierens[6])[37])[96])[38])[95])[98]). Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 200° und schmilzt zu einem dunkelrotbraunen Liquidum, das beim Erkalten krystallinisch wird und sich dann in Wasser nur sehr langsam löst.

Trikaliumpentavanadat $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ erhielt Radau[97]) statt des vorigen beim Zufügen von 22 bis 23% 30%iger Essigsäure zu einer 20%igen Lösung von KVO_3. Krystallisiert beim Verdunsten in kleinen dunkelroten, dimorphen Krystallen mit 9 oder 10 Mol. H_2O.

Dikaliumpentavanadat $2K_2O \cdot 5V_2O_5 + 12H_2O$ erhielt Manasse[92]) aus den Mutterlaugen des Salzes $K_2O \cdot 3SrO \cdot 7V_2O_5 + 30H_2O$ in goldglänzenden Schuppen.

Kaliumhexavanadat $K_2O \cdot 3V_2O_5$ scheidet sich beim Erwärmen der Lösung des Tetravanadates auf dem Wasserbade in fast unlöslichen gelben Blättern aus, während Metavanadat in Lösung bleibt. Schmilzt in der Glühhitze[37]). Ditte will das Salz auch mit 1 und 5 Mol. H_2O erhalten haben[95]), Norblad beschreibt eine bläuliche, krystallinische Modifikation, welche 6 Mol. H_2O enthält, die bei 300 bis 350° abgegeben werden[37]).

Kaliumoktovanadat $K_2O \cdot 4V_2O_5 + 1{,}5H_2O$, graubraune Plättchen von mattem Bronzeglanz, unlöslich in Wasser, bildet den unlöslichen Rückstand der Schmelze von Vanadinpentoxyd mit überschüssigem KCl[86]).

Dikaliumoktokaidekavanadat $2K_2O \cdot 9V_2O_5$, violette Kryställchen, ähnlich ungeschliffenen Granaten, hinterbleibt beim Auflösen der Schmelze von 2 Mol. KFl mit 1 Mol. V_2O_5 in Wasser[86]).

2. Natriumvanadate.

$4Na_2O \cdot V_2O_5 + 30H_2O$, ein basisches Salz, will Ditte[99]) ähnlich dem Kaliumsalz erhalten haben. Es krystallisiert in weissen, glänzenden Nadeln oder 2 cm langen Prismen. Aus lauwarmer Lösung krystallisiert es mit $26H_2O$.

Natriumorthovanadat $Na_3VO_4 + 16H_2O$ erhält man als ein Haufwerk farbloser Krystallnadeln, wenn man 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. Na_2CO_3 erst auf dem Bunsenbrenner, dann auf dem Gebläse schmilzt, und die in Wasser gelöste Schmelze mit Alkohol überschichtet. Die Lösung zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkali und Natriumpyrovanadat[7c])[44]). Wurde auch mit $12H_2O$ erhalten[87]).

Natriumpyrovanadat $Na_4V_2O_7$ entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 2 Mol. Na_2CO_3[7c]). Mit 18 Mol. H_2O wird es beim Umkrystallisieren aus Wasser, oder beim Eindampfen der Lösung des Orthovanadats, oder einer Lösung von V_2O_5 in überschüssiger Natronlauge erhalten[7c])[97]). Leicht löslich in Wasser, mit Alkohol als perlmutterglänzende Schuppen, oder, bei Gegenwart von Alkali, als Oel fällbar. Bildet 3 bis 4 cm lange, sechsseitige monokline Prismen[37]) oder sehr dünne hexagonale Tafeln[96]), die bei 100° 17 Mol., bei 140° alles Wasser verlieren und auch an der Luft verwittern. Salmiak fällt aus der konzentrierten wässerigen Lösung Ammoniummetavanadat aus, durch CO_2 wird die Lösung in Metavanadat und Soda zersetzt[7c]).

$3Na_2O \cdot 2V_2O_5$ entsteht durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Na_2CO_3 mit 2 Mol. V_2O_5. Ist aus Wasser umkrystallisierbar und enthält dann 6 Mol. H_2O. Wurde auch einmal mit nur 2 Mol. H_2O erhalten [100]).

Natriummetavanadat $NaVO_3$. Leitet man in die Lösung des Pyrovanadates CO_2 ein, so fällt beim Krystallisierenlassen zuerst das Natriumkarbonat, dann das Metavanadat aus [7c]), während Wasser aus einem trockenen Gemisch der Salze zuerst die Soda herauslöst [37]). Ist auch durch Zusatz von so viel Natronlauge zu saurem Vanadat erhältlich, dass die rote Farbe nach einstündigem Kochen verschwindet. Bildet, aus heissem Wasser umkrystallisiert, mikroskopische, weisse bis gelbliche Prismen (monoklin?), die leicht schmelzen und beim Erkalten eine weisse krystallinische Masse bilden, die sich in Wasser nur langsam löst. Krystallisiert beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure mit $2H_2O$ in warzenförmig gruppierten, über Schwefelsäure verwitternden Prismen. Hydrate mit $2\frac{1}{2}$, 3 und 4 Mol. H_2O wurden von Ditte durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol erhalten [99]).

Dinatriumhexavanadat $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 + 10H_2O$ erhielt Norblad bei der Darstellung des Salzes $Na_2O \cdot 2V_2O_5$ [37]). Es unterscheidet sich von letzterem durch seine geringere Löslichkeit, hellere Farbe, und mehr prismatische Form. Nach Rammelsberg soll ihm die Formel $3Na_2O \cdot 8V_2O_5 + 24H_2O$ zukommen. Das Salz $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 + 16H_2O$ erhielt Rammelsberg [96]) in schönen roten Krystallen, als er zu der Lösung des Pyrovanadates bis zur intensiven Rotfärbung Essigsäure zusetzte und die Lösung verdunstete. Nach Ditte [99]) auch mit 18 Mol. H_2O erhältlich. Verwittert an der Luft zu einem helleren Pulver; ist nach dem Schmelzen braunschwarz und schwer löslich.

$3Na_2O \cdot 5V_2O_5 + 23H_2O$ entsteht beim Eindunsten einer Lösung von 6,4 g $NaVO_3$ in 100 ccm Wasser, welcher 9,5 ccm 50%ige Essigsäure zugesetzt sind. Hellrote, leicht verwitternde Krystalle [101]).

$5Na_2O \cdot 8V_2O_5 + 39H_2O$ krystallisiert beim Verdunsten einer Lösung von ca. $1\frac{1}{2}$ Gewichtsteilen $NaVO_3$ und 1 Gewichtsteil metaphosphorsaurem Natrium in roten Krystallen [102]).

$4Na_2O \cdot 7V_2O_5 + 33H_2O$ oder etwas mehr Krystallwasser bildet sich aus einer Lösung gleicher Gewichtsteile von $NaH_2PO_4 + H_2O$ und $NaVO_3$ in roten rhomboedrischen Krystallen [103]).

Natriumtetravanadat $Na_2O \cdot 2V_2O_5 + 9H_2O$ entsteht analog dem Kaliumsalz aus Metavanadat, bei Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses von Essigsäure [6]) [101]). Grosse, durchscheinende, orangerote Krystalle, die in Alkohol unlöslich, in Wasser leichter löslich sind

als das entsprechende Kaliumsalz. Sie verwittern an trockener Luft und werden gelb, verlieren ihr gesamtes Krystallwasser bei 200° und schmelzen in der Glühhitze. Mit heissem Wasser zersetzen sie sich unter Abscheidung des Hexavanadates $Na_2O \cdot 3V_2O_5 + 9H_2O$. Ditte[99]) erhielt das Salz auch in roten, durchsichtigen Krystallen mit Goldreflex, mit einem Gehalt von 5 Mol. H_2O, sowie in granatroten Nadeln mit $10H_2O$. Konstitution vergl. Nachtrag.

$3Na_2O \cdot 8V_2O_5 + 24H_2O$ vergl. $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 + 10H_2O$.

$4Na_2O \cdot 10V_2O_5 + 7H_2O$ entsteht als deutlich krystallinische, braunrote, in Wasser kaum lösliche Fällung, wenn eine konzentrierte Lösung des Pyrovanadates mit einem starken Ueberschuss von Essigsäure versetzt wird[96]).

Natriumhexavanadat $Na_2O \cdot 3V_2O_5$ wurde von Ditte[99]) in orangeroten, goldglänzenden, in Wasser wenig löslichen Blättchen mit 3 Mol. H_2O erhalten, als er die Lösung von überschüssiger Vanadinsäure in heisser Natronlauge erkalten liess; von Norblad als brauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag mit 9 Mol. H_2O, als er die wässerige Lösung des Tetravanadats erhitzte[37]).

$Na_2O \cdot 4V_2O_5 + 7\frac{1}{2}$ oder $8\frac{1}{2}H_2O$ entsteht beim Abdampfen einer längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von NH_4Cl gekochten Lösung des Metavanadats als dunkelgelber, spezifisch sehr leichter Niederschlag[105]).

Die folgenden isomorphen Mischungen von Natrium- und Kaliumvanadaten wurden durch Umsetzung des Salzes $5Na_2O \cdot 8V_2O_5 + 39H_2O$ oder deren Mutterlauge mit Kaliumchlorid erhalten[102]), z. B.:

$2K_2O \cdot 3V_2O_5 + 4(2Na_2O \cdot 3V_2O_5) + 35H_2O$. Rote, schiefprismatische, leicht verwitternde Säulen.

$2(2K_2O \cdot 3V_2O_5) + 3(2Na_2O \cdot 3V_2O_5) + 30H_2O$. Rotes, mikrokrystallinisches Pulver.

3. Ammoniumvanadate.

Ortho- und Pyrovanadate des Ammoniums scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Ammoniummetavanadat $NH_4 \cdot VO_3$ ist eine der wichtigsten Vanadinverbindungen, da sie, infolge ihrer Schwerlöslichkeit zur Trennung des Vanadins von anderen Elementen benutzt werden kann. Man erhält das Salz, wenn man zu der Lösung eines Alkalivanadats konzentrierte Salmiaklösung oder Salmiak in Stücken setzt, als weisses Pulver[2]), das mit Ammoniummetaphosphat isomorph ist[37]). Die Fällung ist, besonders bei Zusatz von Alkohol, quantitativ. Da das Salz in

der Wärme leicht Ammoniak abgibt und in saures Vanadat übergeht, so kann es nur aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisiert und muss unter 30° getrocknet werden. Auch das trockene Salz verliert beim Erhitzen Ammoniak, der auf das zurückbleibende Oxyd reduzierend einwirkt[6]). — Das Salz bildet krystallinische Körner, 1 Liter Wasser löst in der Kälte 10 g, in der Hitze 63 g Ammoniumvanadat. Nach Guyard soll das Salz bei 70° am leichtesten löslich sein[12]).

Diammoniumhexavanadat $2(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5$ setzt sich in rubinroten, klinorhombischen Prismen mit 4 oder $6H_2O$ ab, wenn eine bei 30° gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat mit einem Ueberschuss löslicher Vanadinsäure versetzt und im Vakuum eingedunstet wird. Zerfällt beim Erhitzen in ein orangegelbes Pulver[106]).

Ammoniumtetravanadat $(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 + 4H_2O$ entsteht durch Zusatz von so viel Essigsäure zu einer Lösung von Metavanadat, dass der anfangs ausfallende Niederschlag wieder gelöst ist[104]), und Eindampfen nicht über 60°[12]). Grosse, regelmässige, durchscheinende, gelbrote Krystalle, denen nach Rammelsberg übrigens auch die Formel $3(NH_4)_2O \cdot 7V_2O_5$ zukommen kann[96]). Nach Ditte[106]) auch mit $3H_2O$ erhältlich. Verliert bei gelindem Erwärmen sein Krystallwasser und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen Vanadinpentoxyd. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet beim Kochen Hexavanadat aus.

$3(NH_4)_2O \cdot 7V_2O_5 + 2H_2O$ wurde von Rammelsberg nur einmal als schwerlösliches, gelbrotes Pulver erhalten[96]), anstatt:

Diammoniumdekavanadat $2(NH_4)_2O \cdot 5V_2O_5 + 10H_2O$. Krystallisiert bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung des Metavanadats, zu der so viel Essigsäure zugefügt ist, dass sie andauernd rot gefärbt bleibt[96]).

Ammoniumhexavanadat $(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5$. Entsteht beim Kochen von Meta- oder Tetravanadat mit Wasser, schneller bei Zusatz überschüssiger Essigsäure. Nach Rammelsberg[96]) gelbes krystallinisches Pulver, nach Norblad[37]) goldglänzende, an zwei Ecken abgeschnittene rhombische Tafeln, nach Ditte[106]) dünne, durchsichtige achteckige gelbe Blättchen. 1 Liter Wasser löst bei 100° 1,5 g des Salzes[106]). Es ist in Ammoniak leicht löslich und hinterlässt erst bei hoher Temperatur reines Vanadinpentoxyd. Entgegen den Angaben Norblads[37]) und Rammelsbergs[96]) will v. Hauer[104]) das Salz auch mit 6 Mol. H_2O in grossen, roten, leicht löslichen Krystallen erhalten haben. Ditte will es nach der oben angegebenen Methode zur Dar-

stellung von Tetravanadat mit ca. 5 Mol. H_2O in sehr kleinen, roten, schwerlöslichen Krystallen dargestellt haben.

Isomorphe Mischungen: Kaliumammoniummetavanadat $[^1/_2(NH_4)_2O \,.\, ^1/_2 K_2O] \,.\, V_2O_5 + ^3/_4 H_2O$ entsteht neben roten und weissen Körpern in gelben Krystallen, wenn 2 Mol. NH_4Cl mit 1 Mol. KVO_3 bis zur völligen Lösung gekocht und dann eingedampft werden[105]).

$3[^1/_4(NH_4)_2O \,.\, ^3/_4 K_2O] \,.\, 5V_2O_5 + 13H_2O$ entsteht statt des vorigen bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Chlorammonium in roten Flittern[105]).

$[2(NH_4)_2O \,.\, K_2O] \,.\, 5V_2O_5 + 9H_2O$ entsteht in durchsichtigen roten Prismen, wenn eine Mischung stark essigsaurer Lösungen von Ammoniumvanadat und Kaliumsilikat im Vakuum verdampft wird[107]).

$[2(NH_4)_2O \,.\, Na_2O] \,.\, 5V_2O_5 + 15H_2O$ entsteht analog der Kaliumverbindung.

$4[^6/_{11}(NH_4)_2O \,.\, ^5/_{11} Na_2O] \,.\, 7V_2O_5 + 17^1/_2 H_2O$ krystallisiert aus einer bis zur vollständigen Klärung gekochten, konzentrierten Lösung von 1 Mol. Natriumorthovanadat mit 2 Mol. Chlorammonium, in gelbroten Prismen[105]).

4. Lithiumvanadate.

$4Li_2O \,.\, V_2O_5 + H_2O$ soll nach Ditte[108]) in mikroskopischen, durchsichtigen Krystallen ausfallen, wenn man eine Lösung von Vanadinpentoxyd in Lithiumkarbonat in einen grossen Ueberschuss konzentrierter warmer Lithiumlösung eingiesst. In der Mutterlauge verwandelt es sich in voluminöse, farblose, durchsichtige Rhomboeder, die 14 Mol. H_2O enthalten. Das entwässerte Salz ist bei Rotglut unschmelzbar.

Lithiumorthovanadat Li_3VO_4, entsteht als gelbes in Wasser unlösliches Pulver, wenn 3 Mol. Li_2CO_3 mit 1 Mol. V_2O_5 geglüht werden, wobei Schmelzen nicht eintritt; auch $LiNO_3$ ist verwendbar[96]). Soll nach Ditte mit 6 Mol. H_2O aus der Mutterlauge des Pyrovanadats erhältlich sein[108]).

Lithiumpyrovanadat $Li_4V_2O_7 + 4H_2O$ wird in weissen Krystallmassen von undeutlicher Form erhalten, wenn die Schmelze von 1 Mol. V_2O_5 und 4 Mol. $LiNO_3$ in Wasser gelöst und verdunstet wird[96]). Nach Ditte mit 6 Mol. H_2O in weissen, seideglänzenden Nadeln erhältlich, wenn eine Lösung von V_2O_5 in viel überschüssigem Lithiumkarbonat im Vakuum verdunstet wird. Das wasserfreie Salz bildet eine weisse krystallinische Masse[108]).

$3Li_2O \cdot 2V_2O_5 + 15H_2O$, weisse, feinstrahlige, in Wasser nicht ganz leicht lösliche Krystallgruppen, aus der Lösung des Orthovanadats in möglichst wenig Salpetersäure [96]).

Lithiummetavanadat $LiVO_3 + 2H_2O$ wird dargestellt durch Kochen oder Schmelzen der berechneten Mengen Lithiumkarbonat mit Vanadinsäure. Ziemlich leicht in Wasser löslich. Krystallisiert daraus als gelblichweisse krystallinische Masse (Rammelsberg) [96]), als weisse seidenglänzende Nadeln (Ditte). Das wasserfreie geschmolzene Salz ist krystallinisch [108]).

$5Li_2O \cdot 6V_2O_5 + 30H_2O$, rote, durchsichtige, sehr leicht lösliche, rasch verwitternde Prismen, aus mit Essigsäure angesäuerter Lösung von $LiVO_3$ [96]).

$3Li_2O \cdot 4V_2O_5 + 12H_2O$, kleine, rote, durchsichtige, ziemlich leicht lösliche Krystalle, aus Lösungen von Ortho- oder Metavanadat in verdünnter Essigsäure [96]).

$2Li_2O \cdot 3V_2O_5 + 16H_2O$ aus einer mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung von Li_2CO_3 und überschüssigem V_2O_5; orangerote Krystalle [108]). Mit 15 Mol. H_2O (einmal auch mit $11H_2O$ erhalten) durch Eindunsten einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von $LiVO_3$; rote Prismen [96]). Mit 3 Mol. H_2O aus essigsaurer Lösung; braunrotes Salz. Das entwässerte und geschmolzene Salz stellt eine strahlig krystallinische dunkelbraune Masse dar [108]).

$3Li_2O \cdot 5V_2O_5 + 7H_2O$ scheidet sich als körniges, orangerotes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz beim Erhitzen der Mutterlauge des Salzes $3Li_2O \cdot 4V_2O_5$ auf dem Wasserbade ab. $3Li_2O \cdot 5V_2O_5 + 12H_2O$ ist nach Rammelsberg die Zusammensetzung eines von Norblad als $Li_2O \cdot 2V_2O_5 + 9H_2O$ aufgefassten Salzes, welches dieser durch Schmelzen von Li_2CO_3 mit V_2O_5, Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze mit viel Essigsäure, Eindunsten und Fällen mit Alkohol als orangerotes Krystallpulver erhalten hatte. Aus Wasser umkrystallisiert rubinrote Krystalle [96]).

$Li_2O \cdot 2V_2O_5 + 12H_2O$ krystallisiert beim Eindunsten einer essigsauren Metavanadatlösung im Vakuum in roten, goldglänzenden Krystallen. Beim Eindampfen in der Hitze orangerote, dünne Blättchen mit nur 8 Mol. H_2O [108]).

Ein von Berzelius [6]) beschriebenes saures Salz, das an der Luft verwittert und in Alkohol nicht unlöslich ist, wurde nicht analysiert.

5. Caesiumvanadat.

Caesiummetavanadat $CsVO_3$ entsteht, wenn 3.65 g V_2O_5 in 25 ccm H_2O mit 6,5 g Cs_2CO_3 gekocht werden. Es krystallisiert nach dem Eindampfen[109]).

6. Baryumvanadate.

Baryumpyrovanadat $Ba_2V_4O_7$ dem Calciumpyrovanadat (s. d.) sehr ähnlich. Etwas in Wasser löslich, wird bei 100° wasserfrei[7c]).

Baryummetavanadat $Ba(VO_3)_2$, durch Schmelzen von V_2O_5 mit $BaBr_2$ und viel NaBr; kleine, leicht lösliche, etwas gelbliche Krystalle[112]). Ferner durch Umsetzung von $NH_4 . NO_3$ mit $Ba(NO_3)_2$; farblose, durchsichtige Prismen, die zuerst sehr voluminös ausfallen, beim Kochen krystallinisch werden und 1 Mol. H_2O enthalten, bei 200° ihr Wasser verlieren und beim Glühen zu einer kolophoniumartigen Masse schmelzen[110])[6])[37]).

$4BaO . 5V_2O_5 + 24H_2O$ wird erhalten, wenn heisse Lösungen von $Na_2O . 2V_2O_5$ und $Ba(NO_3)_2$ vermischt werden, das ausfallende Metavanadat abfiltriert, und die Mutterlauge verdunstet wird. Dunkelrote, sternförmig gruppierte Prismen[37]).

$2BaO . 3V_2O_5 + 14H_2O$, beim Verdunsten der Mischung essigsaurer Lösungen von $NaVO_3$ und $Ba(NO_3)_2$. Orangerote, durchsichtige Prismen[110]).

$3BaO . 5V_2O_5 + 19H_2O$ bildet sich beim Verdunsten einer Mischung von $K_2O . 2V_2O_5$ und $BaCl_2$ in schwerlöslichen, kurz prismatischen gelben Krystallen, bei Alkoholzusatz in glänzenden, zitronengelben Schuppen[6]). Aus konzentrierten Lösungen fällt das Salz als amorpher, orangefarbener Niederschlag, der sich in der Mutterlauge in rote, scheinbar monokline Prismen verwandelt[12])[104]). Ist aus Essigsäure umkrystallisierbar[104]), verliert über Schwefelsäure 11%, bei 100° 18,75%, bei 200° alles Wasser[92]).

Baryumvanadinapatit $BaCl_2 . 3[Ba_3(VO_4)_2]$ entsteht wie das entsprechende Calciumsalz. Hexagonale, durchsichtige, grauweisse Tafeln[111]).

$BaJ_2 . 3[Ba_3(VO_4)_2]$, analog der Calciumverbindung; hexagonale, schwere, durchsichtige, etwas bräunliche Prismen[112]).

7. Strontiumvanadate.

Strontiumorthovanadat $Sr_3(VO_4)_2$ bildet sich beim Schmelzen von V_2O_5 mit NaJ und SrJ_2 in durchsichtigen, gelblichen Blättchen[112]).

Strontiummetavanadat $Sr(VO_3)_2 + 4H_2O$, mikroskopische, gipsähnliche, kurze, wenig lösliche Prismen, erhalten durch Umsetzung von NH_4VO_3 mit $SrCl_2$. Verliert über H_2SO_4 2 Mol., bei 280° alles Krystallwasser[37]).

$3SrO . 4V_2O_5 + 14H_2O$ wurde nur einmal beim Verdunsten einer warmen, mit etwas Alkohol versetzten Lösung von Natriumtetravanadat und Strontiumchlorid erhalten. Die rotbraunen Krystalle verlieren bei 100° 17,16, bei 200° 17,9 %, beim Glühen alles Wasser[92]).

$4SrO . 7V_2O_5 + 30H_2O$ aus $Na_2O . 2V_2O_5$ und $SrCl_2$. Orangefarbene monokline Tafeln, die bei 100° 16,5 %, bei 200° 18,4 % H_2O verlieren[37]).

Strontiumtetravanadat $SrO . 2V_2O_5 + 9H_2O$, gleichfalls aus $Na_2O . 2V_2O_5$ und $SrCl_2$. Grosse, gold- bis orangegelbe glänzende Krystalle, in Wasser leicht löslich, bei längerem Digerieren zersetzlich[6])[113])[104]). In rhombischen Blättchen oder ziegelroten Krystallen durch Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge des Strontiumpervanadates erhalten[114]).

Strontiumhexavanadat $SrO . 3V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O$ entsteht[104])[113]), wenn der aus essigsaurer Lösung von $Na_2O . 2V_2O_5$ und $SrCl_2$ zunächst ausfallende Niederschlag abfiltriert und die sich später bildenden Krystalle mehrfach aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden. Rote, in auffallendem Lichte goldgelbe Krystalle; konnte von Manasse[92]) nicht erhalten werden.

Strontiumoktovanadat $SrO . 4V_2O_5 + 11H_2O$ bildet sich als gelbrotes Pulver durch Waschen der Verbindung $4SrO . 7V_2O_5 + 30H_2O$ mit Alkohol[92]).

Die Schmelze aller dieser Verbindungen erstarrt beim Erkalten zu einem braunen Glase.

Strontiumvanadinapatit $SrBr_2 . 3[Sr_3(VO_4)_2]$ entsteht wie das entsprechende Calciumsalz. Hexagonale Tafeln und kleine durchsichtige, grauweisse Prismen[112]).

$SrJ_2 . 3[Sr_3(VO_4)_2]$ entsteht wie das Calciumsalz[112]).

Isomorphe Mischungen: $K_2O . 3SrO . 7V_2O_5 + 20H_2O$. Aus konzentrierten Lösungen gleicher Aequivalente von $SrCl_2$ und $K_2O . 2V_2O_5$. Lange rotgelbe Krystalle, bei 200° wasserfrei. Aus verdünnteren Lösungen krystallisiert es in seideglänzenden, bei Gegenwart von Essigsäure in dunkelroten prismatischen, treppenförmigen Aggregaten mit 30 Mol. H_2O[92]).

$2K_2O . 2SrO . 7V_2O_5 + 18H_2O$, aus konzentrierten essigsauren Lösungen neben dem vorigen. Rötliche Nadeln und schiefe Prismen[92]).

8. Calciumvanadate.

Calciumpyrovanadat $Ca_2V_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$ entsteht statt des Orthovanadates aus Natriumorthovanadat und Chlorcalcium, neben Calciumhydroxyd. Fällt als rein weisser amorpher Niederschlag beim Umsetzen von $Na_4V_2O_7$ mit $CaCl_2$[7c]). Ditte[110]) will es in farblosen durchsichtigen Nadeln mit $2H_2O$ durch Ammoniakzusatz zu einer Mischung von $NH_4 . VO_3$ und $CaCl_2$ erhalten haben.

Calciummetavanadat $Ca(VO_3)_2 + 4H_2O$ entsteht als weisse oder gelbliche Krystallmasse durch Abdunsten eines Gemisches von Chlorcalcium und Alkalimetavanadat[6])[37]). Durch Fällen mit Alkohol in gelblichen Nadeln mit 3 Mol. H_2O erhältlich[114]). Leicht löslich in Wasser; verliert über H_2SO_4 einen Teil, bei 180° alles Krystallwasser. Die Schmelze ist krystallinisch[6])[37]).

$3CaO . 4V_2O_5 + 15H_2O$, kleine rote Tafeln, einmal beim Eindampfen einer essigsauren Lösung gleicher Aequivalente $K_2O . 2V_2O_5$ und $CaCl_2$ erhalten[93]).

Calciumtetravanadat $CaO . 2V_2O_5 + 6H_2O$, rote Krystalle, gebildet beim Verdunsten gleicher Aequivalente von $K_2O . 2V_2O_5$ und $CaCl_2$[92]). Auch mit $9H_2O$ in grossen orangeroten luftbeständigen Krystallen erhalten[6])[93]).

$3CaO . 7V_2O_5 + 7H_2O$ rotes, amorphes, vielleicht nicht einheitliches Pulver, erhalten[92]) beim Umkrystallisieren von

$3CaO . 8V_2O_5 + 26H_2O$. Wird dargestellt durch Eindunsten einer essigsauren Lösung gleicher Aequivalente von $K_2O . 2V_2O_5$ und $CaCl_2$ bei ziemlich niedriger Temperatur. Rote glänzende Krystalle, die schon beim Waschen mit Alkohol sowie über Chlorcalcium Wasser verlieren. Bei 100° entweichen 17,77 %, bei 180° alles Wasser[92]).

Calciumhexavanadat $CaO . 3V_2O_5 + 12H_2O$, krystallisiert beim Eindampfen einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von $Ca(NO_3)_2$ und überschüssigem Ammoniumvanadat in roten, goldglänzenden, leichtlöslichen Krystallen, die beim Erhitzen ein gelbes Pulver geben[110]).

Isomorphe Mischung: $(^1/_5 CaO . ^4/_5 K_2O) . 2V_2O_5 + 22H_2O$ entsteht in kleinen goldbraunen Schuppen bei starkem Eindampfen der Mutterlauge des Salzes $3CaO . 8V_2O_5$[92]).

Calciumvanadinwagnerit $CaCl_2 . Ca_3(VO_4)_2$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit überschüssigem $CaCl_2$ in diamantglänzenden, rhombischen Krystallen vom spezifischen Gewicht 4,01[111]).

$CaBr_2 . Ca_3(VO_4)_2$ entsteht analog der Chlorverbindung; dünne, glänzende Blättchen[110]).

Calciumvanadinapatit $CaBr_2 . 3[Ca_3(VO_4)_2]$ entsteht bei kurzem Schmelzen unter Luftabschluss aus V_2O_5 und einem grossen Ueberschuss von 10 Teilen NaBr und 1 Teil $CaBr_2$. Weisse, seidenglänzende Krystalle[110]).

$CaJ_2 . 3[Ca_3(VO_4)_2]$, gebildet wie das vorige. Hexagonale, farblose, durchsichtige Nadeln[110]).

9. Magnesiumvanadate.

Magnesiummetavanadat $Mg(VO_3)_2 + 6H_2O$, dargestellt durch Kochen von Vanadinsäure mit überschüssigem Magnesiumkarbonat und Eindunsten der Lösung. Durchsichtige, sehr leicht lösliche Krystallwarzen, die durch Erhitzen gelb werden[110]).

$2MgO . 3V_2O_5 + 9^1/_2 H_2O$, aus heissen Lösungen von $K_2O . 2V_2O_5$ und $MgSO_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser, bei 200° wasserfrei[92]).

$3MgO . 5V_2O_5 + 28H_2O$, durch Kochen von MgO und V_2O_5 mit Essigsäure[115]), oder durch Verdunsten einer essigsauren Lösung von $Mg(VO_3)_2$[92]). Dunkelbraune und rote, dimorphe Krystalle[92])[115]).

$MgO . 2V_2O_5 + 8H_2O$ aus Magnesiumsalzen und Alkalivanadat. Aus Wasser gelbe Blätter[93]), mit Alkohol gefällt gelbes Pulver[6]), löslicher als das Baryumsalz. Auch mit 9 Mol. H_2O erhalten[93]).

10. Thoriumvanadate.

$ThO_2 . V_2O_5 + 6H_2O$ ist gelb bis grüngelb, unlöslich in Wasser und sehr voluminös[6])[116]). Saures Thoriumvanadat ist in Wasser löslich[6]).

$3ThO_2 . 18V_2O_5 + 24H_2O$ entsteht, wenn der beim Vermischen schwach saurer Lösungen von Thoriumnitrat und Natriumtetravanadat entstehende Niederschlag abfiltriert und das Filtrat bei 100° verdampft wird, als braunrotes Pulver, das bei 110° 14 Mol. H_2O verliert[117]).

11. Zinkvanadate.

Zinkpyrovanadat $Zn_2V_2O_7$. Man schmilzt V_2O_5 mit einer Mischung von 1 Teil $ZnBr_2$ und 5 Teilen NaBr. Beim Auslaugen hinterbleiben orangerote, in Wasser nicht unlösliche Prismen, welche bei Rotglut schmelzen und zu einer strahligen Masse erstarren[110]).

Zinkmetavanadat $Zn(VO_3)_2 + 2H_2O$ entsteht durch Kochen von $NH_4 . VO_3$ mit $Zn(NO_3)_2$ in hellgelben, durchsichtigen, würfel-

ähnlichen Krystallen[110]). Nach Radau[98]) sind normale Zinkvanadate nicht rein erhältlich.

Ein saures Salz wurde von Berzelius[6]) in durchscheinenden, orangeroten, löslichen Krystallen erhalten.

Isomorphe Mischungen: $4(^3/_5 ZnO . {}^2/_5 K_2O) . 7V_2O_5 + 22^1/_2 H_2O$, durch Mischen von 20 g KVO_3, 13 g $ZnSO_4$ in 400 ccm Wasser, mit 20 ccm 25%iger Essigsäure. Kleine, glänzend rote Krystalle[98]).

$K_2O . 2ZnO . 5V_2O_5 + 16H_2O$. Durch Umsetzung von $3K_2O . 5V_2O_5$ mit Zinksalzen, oder durch zweimonatliches Stehenlassen des Niederschlages aus KVO_3 und $ZnSO_4$ mit Essigsäure. Glänzend hellrote Krystalle[98]).

12. Kadmiumvanadate.

Cadmiummetavanadat $Cd(VO_3)_2$ wird dargestellt wie die entsprechende Zinkverbindung[6]); oder aus konzentrierten Lösungen von Alkalivanadaten mit Zinksalzen. Gelblich weisse durchsichtige Nadeln, die bei heller Rotglut schmelzen[110]).

$CdO . 3V_2O_5 + 2H_2O$ fällt beim Kochen von NH_4VO_3 mit $CdCl_2$ und Essigsäure in kleinen roten Krystallen aus[110]).

Ein lösliches saures Vanadat wurde von Berzelius[6]) erhalten.

Chlorcadmiumvanadinit $3Cd_3(VO_4)_2 . CdCl_2$, durch Zusammenschmelzen von 50 g $CdCl_2$, 4 g $CdCO_3$ und 1,4 g V_2O_5. Hexagonale Prismen, leichtlöslich in verdünnten Säuren, schmilzt bei Rotglut unter Entwickelung von $CdCl_2$. Spez. Gew. (15°) 5,264[118]).

$3Cd(VO_4)_2 . CdBr_2$, analog, hexagonale Prismen, spez. Gew. (15°) 5,456.

$3Cd_3(VO_4)_2 . CdJ_2$ (?) konnte von Verunreinigungen nicht befreit werden[118]).

Isomorphe Mischungen: $K_2O . CdO . 3V_2O_5 + 9H_2O$, kleine bräunlichrote Krystalle, erhalten durch Zusatz von 17 g Cadmiumsulfat zu 12 g Trikaliumpentavanadat[78]).

$3(^1/_2 K_2O . {}^1/_2 CdO) . 5V_2O_5 + 13^1/_2 H_2O$ krystallisiert aus einer Mischung von 17 g $CdSO_4$, 10 g KVO_3, 450 ccm H_2O und 25 ccm 30%iger Essigsäure[98]).

13. Bleivanadate.

Bleiorthovanadat $Pb_3(VO_4)_2$, aus Na_3VO_4 und Bleizucker. Weisser, unlöslicher Niederschlag[76]).

Bleipyrovanadat $Pb_2V_2O_7$ kommt (meist mit Zink) natürlich als Descloizit vor. Entsteht in gelben Prismen durch längeres

Kochen einer Mischung von Ammoniumvanadat, Bleinitrat und Essigsäure[110]).

$2(Pb_2V_2O_7) . PbO$ entsteht beim Fällen von $Na_4V_2O_7$ mit Bleizucker als selbst in kochendem Wasser und in Essigsäure ganz unlöslicher hellgelber Niederschlag, der durch Salpetersäure zersetzt wird[7c]).

Bleimetavanadat $Pb(VO_3)_2$ bildet das Mineral Dechenit, entsteht aus Meta- oder Tetravanadat und Bleiessig als voluminöser Niederschlag, der mit der Zeit sein Volum verringert. Etwas löslich in Wasser, leicht in Salpetersäure; leicht schmelzbar[6]).

$PbO . 2V_2O_5$, aus $K_2O . 2V_2O_5$ und $Pb(NO_3)_2$. Orangegelber, leicht schmelzbarer, etwas löslicher Niederschlag[6]). Entsteht auch in kleinen gelben, durchsichtigen Krystallen durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit PbJ_2 und NaJ[110]).

Vanadinit $Pb_3(VO_4)_2 + PbCl(VO_4)$ kommt in der Natur vor. Wird künstlich erhalten durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von PbO, $PbCl_2$ und V_2O_5 im Verhältnis der Formel. Hexagonale wachsglänzende, gelbe Prismen. Spez. Gew. 6,707[119]).

Bleivanadinapatit $PbBr_2 . 3[Pb_3(VO_4)_2]$, durch Schmelzen von V_2O_5 mit $PbBr_2$ und viel NaBr. Hexagonale, goldgelbe, durchsichtige, oft farnkrautähnliche Blättchen[112]).

14. Kupfervanadate.

Kupferpyrovanadat $Cu_2V_2O_7 + 3H_2O$. Von Ditte[110]) aus Ammoniumvanadat und überschüssigem Kupfersulfat erhalten. Wird beim Kochen krystallinisch. — Ist nach Radau[98]) nur ein Gemenge basischer Vanadate.

Kupfermetavanadat $Cu(VO_3)_2$ ist aus wässeriger Lösung mit Alkohol als gelber Niederschlag fällbar. Hinterbleibt beim Verdunsten als dunkelgelbe, amorphe Masse[6]).

Saures Kupfervanadat erhielt Berzelius aus $K_2O . 2V_2O_5$ und $CuSO_4$ als gelbe Krystallrinde[6]).

Isomorphe Mischung: $(1/3\,K_2O . 2/3\,CuO) . 3V_2O_5 + 11\,1/2\,H_2O$ krystallisiert als in warmem Wasser ziemlich leicht lösliche, braune Krystalle aus einer Mischung von 10 g Trikaliumpentavanadat, 15 g Kupfersulfat, gelöst in 300 ccm siedendem Wasser[98]).

15. Silbervanadate.

Silberorthovanadat Ag_3VO_4 entsteht durch Vermischen einer frisch bereiteten Natriumorthovanadatlösung mit einer vorher

mit etwas Soda versetzten Silbernitratlösung. Tief orangeroter Niederschlag, leicht löslich in NH_3 und HNO_3[7c]).

Silberpyrovanadat $Ag_4V_2O_7$ durch Umsetzung aus dem Natriumsalz als hellgelber, dem Silberphosphat ähnlicher Niederschlag erhältlich[7c]). Verwandelt sich bei längerem Kochen in der Mutterlauge in durchsichtige, oft sternförmig gruppierte Prismen[110]).

Aus der Lösung von NH_4VO_3 fällt $AgNO_3$ einen gelben mit der Zeit weiss werdenden Niederschlag ($AgVO_3$?), der in Salpetersäure und verdünntem Ammoniak löslich ist. Das aus saurem Kaliumvanadat mit Silbernitrat ausfallende orangefarbene Salz schmilzt vor dem Gebläse und erstarrt dann krystallinisch[6]).

16. Thalliumvanadate.

Die Thalliumvanadate ähneln nicht den Thalliumphosphaten, wohl aber den Silber- und Bleivanadaten. Sämtliche von Carnelly dargestellten Thalliumvanadate ordnen sich, eventuell nach Vervielfachung ihrer Formel, in eine Reihe: $6Tl_2O \,.\, xV_2O_5$ ein, in der x alle ganzen Zahlen von 2 bis 7 bedeuten kann.

Thalliumorthovanadat Tl_3VO_4. Durch nicht allzustarkes Erhitzen von 3 Mol. Tl_2CO_3 und 1 Mol. V_2O_5 als rote Masse erhältlich, die zerrieben ein hellbraunes Pulver bildet. Löslichkeit in Wasser: 1 : 999 bei 100°, 1 : 574 bei 100°. $D_{17} = 8{,}6$.

Thalliumpyrovanadat $Tl_2V_2O_7$. Erhalten durch Mischen kalter Lösungen von Na_3VO_4 und Tl_2SO_4; durch Schmelzen von 1 Mol. V_2O_5 mit 2 Mol. Tl_2CO_3 oder von 2 Mol. Tl_2CO_3 mit 1 Mol. $6Tl_2O \,.\, 4V_2O_5$. Hellgelbes oder rahmfarbenes Pulver. D. 8,2 bis 8,8 Löslichkeit in Wasser: 1 : 4996 bei 14°, 1 : 3840 bei 100°.

Thalliummetavanadat $TlVO_3$. Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Tl_2CO_3 und V_2O_5. Dunkle, schuppig krystallinische Masse, gepulvert schiefergrau. $D_{17} = 6{,}019$. Löslichkeit in Wasser: 1 : 11534 bei 14°, 1 : 4756 bei 100°.

$6Tl_2O \,.\, 7V_2O_5$, schmutzigweisser bis rötlicher krystallinischer Niederschlag, durch Zusatz von Tl_2SO_4 zu einer Lösung von $NH_4 \,.\, VO_3$ oder von

$6Tl_2O \,.\, 5V_2O_5$, aus einer überschüssiges V_2O_5 enthaltenden Lösung von $Na_4V_2O_7$ mit Tl_2SO_4; weisser Niederschlag, der auf weiteren Zusatz von Tl_2SO_4 gelb wird. $D_{17} = 7{,}86$. Löslichkeit in Wasser: 1 : 9372 bei 11°, 1 : 3366 bei 100°.

$3Tl_2O \cdot 5V_2O_5$, beim Vermischen kalter Lösungen von $Na_4V_2O_7$ und Tl_2SO_4. Silberchloridähnlicher Niederschlag, der in ein gelbes Pulver übergeht. $D_{17,5} = 8{,}59$.

17. Manganvanadate[98]).

Manganpyrovanadat $Mn_2V_2O_7$ wurde dargestellt durch Schmelzen von V_2O_5 mit gleichen Teilen $MnBr_2$ und NaBr. Lange braune, selbst in heisser verdünnter Salpetersäure schwerlösliche Nadeln.

Manganmetavanadat $Mn(VO_3)_2 + 4H_2O$ entsteht durch Umsetzung heisser, verdünnter Lösungen von Alkalimetavanadat mit Mangansalzen als dunkelbraunes Krystallpulver, das sich bei längerem Kochen in rotbraune sechsseitige Plättchen des wasserfreien Salzes verwandelt. Sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in Säuren. Das geschmolzene Salz bildet eine grauschwarze, bläulich metallglänzende Masse[6])[98])[114]).

Berzelius erhielt ein saures Salz, das von Alkohol gelb gefällt wird und aus Wasser in roten, braunstichigen Körnern krystallisiert. War vielleicht nur eine isomorphe Mischung.

Isomorphe Mischungen: $2KVO_3 \cdot 7Mn(VO_3)_2 + 25H_2O$, aus kalten konzentrierten Lösungen anstatt $Mn(VO_3)_2$. Ockerbrauner Niederschlag.

$(^1/_{12}K_2O \cdot {}^{11}/_{12}MnO) \cdot 4V_2O_5 + 4H_2O$ durch Verdunsten der wässerigen Lösung des vorigen in der Kälte. Dunkelrotbraune, feine Krystallnadeln.

$3(^1/_4K_2O \cdot {}^3/_4MnO) \cdot 4V_2O_5 + 13^1/_2H_2O$ setzt sich aus der Mutterlauge des Metavanadates als Kruste kleiner, dunkelbrauner Krystalle an.

$3(^1/_3K_2O \cdot {}^2/_3MnO) \cdot 5V_2O_5 + 16H_2O$ entsteht statt $Mn(VO_3)_2$ bei Gegenwart von Essigsäure. Rote, glänzende Krystalle; Lösungsverhältnisse und Schmelze wie bei $Mn(VO_3)_2$.

$5(^1/_5K_2O \cdot {}^4/_5MnO) \cdot 9V_2O_5 + 8H_2O$ entstand in grossen orangeroten Krystallen statt des vorigen und enthält vielleicht freies V_2O_5 eingeschlossen. Entstand auch als ockergelber, krystallinischer Niederschlag aus konzentrierten Lösungen von $3K_2O \cdot 5V_2O_5 + 10H_2O$ und $MnSO_4$. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen bildete sich:

$3(^2/_7K_2O \cdot {}^5/_7MnO) \cdot 5V_2O_5 + 14H_2O$.

$4(^1/_4K_2O \cdot {}^3/_4MnO) \cdot 7V_2O_5 + 21^1/_2H_2O$, durch Umsetzung von $K_2O \cdot 2V_2O_5$ mit $MnSO_4$.

18. Nickelvanadate.

Nickelorthovanadat $Ni_3(VO_4)_2$ entsteht beim Schmelzen von wenig V_2O_5 und $NiBr_2$ mit viel NaBr. Prismatische, grüne Nadeln,

unschmelzbar in heller Rotglut, unlöslich in HNO_3. Schwer aufschliessbar mit Na_2CO_3, leicht mit $KHSO_4$[110]).

Nickelmetavanadat $Ni(VO_3)_2$ wird von Berzelius[6]) als wasserlöslicher, nicht krystallisierender, durch Alkohol als gelber Niederschlag fällbarer Körper beschrieben. Fällt nach Ditte[110]) beim Kochen seiner schwach salpetersauren Lösung in kleinen, grüngelben, durchsichtigen Prismen aus.

Nickeltetravanadat $NiO \cdot 2V_2O_5 + 3H_2O$, durchsichtige, braungelbe Krystalle, beim Verdunsten der Mutterlauge des vorigen[110]). Berzelius[6]) erhielt ein ähnliches Salz durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol.

Isomorphe Mischungen: $(^1/_6 K_2O \cdot {}^5/_6 NiO) \cdot V_2O_5 + 4^1/_2 H_2O$ entsteht nach einiger Zeit aus einer kalten Lösung von 20 g KVO_3 und 19 g $NiSO_4$ in 200 g H_2O als grüngelber, krystallinischer, etwas löslicher Niederschlag[98]).

$4(^1/_4 K_2O \cdot {}^3/_4 NiO) \cdot 5V_2O_5 + 17H_2O$ krystallisiert in strohgelben Nädelchen aus der heissen Lösung nach Abfiltrieren des erstentstandenen Niederschlages[98]).

$3(^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 NiO) \cdot 5V_2O_5 + 16^1/_2 H_2O$ entsteht, wenn obige Mischung in der Siedehitze bereitet und mit 80 ccm 25%iger Essigsäure versetzt wird, als voluminöser, grüngelber, krystallinischer Niederschlag[98]).

$2(^2/_3 K_2O \cdot {}^1/_3 NiO) \cdot 7V_2O_5 + 23H_2O$, aus $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ oder aus $K_2O \cdot 2V_2O_5$ und Nickelsalzen. Löslichkeit in Wasser: 1,7 : 1000 bei 17,5°[98]).

19. Kobaltvanadate.

Kobaltmetavanadat $Co(VO_3)_2$ ist nach Berzelius[6]) unlöslich, strohgelb, mit einem Stich ins Rote. Ein von Ditte[110]) erhaltenes Salz von angeblich gleicher Zusammensetzung dürfte nach Radau[98]) ein saures Salz sein.

Berzelius[6]) erhielt ein mit rotgelber Farbe durch Alkohol fällbares saures Salz, das aber vielleicht auch nur eine isomorphe Mischung darstellt.

Isomorphe Mischungen: $(^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 CoO) \cdot 5V_2O_5 + 16^1/_2 H_2O$. Aus 20 g KVO_3 und 18 g $CoSO_4$, gelöst in je 100 g H_2O, bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Gegenwart von Essigsäure. Aus $CoSO_4$ und $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ oder $K_2O \cdot 2V_2O_5$. Rotgelber krystallinischer Niederschlag oder granatrote Tafeln, die $^1/_2$ Mol. H_2O weniger enthalten. Etwas löslich in Wasser, leicht in Säuren. Verliert bei

120° ein Viertel, bei 200° fast alles Wasser, bildet geglüht eine grauschwarze Masse[98]).

$4(^1/_4 K_2O \,.\, ^3/_4 CoO) \,.\, 7V_2O_5 + 21H_2O$ entstand statt des vorigen aus verdünnten, heissen Lösungen. Gelbbraune Krystallnadeln. Daneben entsteht eine braune krystallinische Rinde[98]).

20. Vanadate verschiedener Metalle.

Die folgenden Vanadate wurden von Berzelius[6]) dargestellt, aber nur kurz beschrieben. Dieselben werden durch einfache Umsetzung erhalten.

Berylliumvanadat. Gelbes, in Wasser nicht leicht lösliches Pulver.

Aluminiumvanadat. In Wasser schwer lösliches gelbes Pulver.

Yttriumvanadate. Das neutrale Salz ist gelb und in Wasser schwer löslich. Das saure Salz ist leichter löslich.

Zirkoniumvanadat. Gelb, leicht löslich.

Ferrivanadate. Das neutrale Salz bildet einen strohgelben Niederschlag. Das saure Salz hat dieselbe Farbe und wird mit der Zeit krystallinisch.

Ferrovanadat. Konnte nicht erhalten werden, da Ferrosalze, besonders auf neutrale Vanadate, reduzierend einwirken.

Uranvanadate. Das neutrale wie das saure Salz bildet einen blassgelben Niederschlag.

Zinnvanadat. Ist leicht löslich.

Mercurovanadate. Das neutrale Salz bleibt in der dunkelgelben, milchigen Lösung, das saure Salz bildet einen orangeroten Niederschlag.

Mercurivanadate. Das neutrale Salz ist ein in Wasser nicht unlöslicher zitronengelber Niederschlag, der beim Glühen nicht völlig zersetzt wird, sondern schmilzt und krystallisiert. Durch Alkalikarbonat leicht aufschliessbar. Das saure Salz wird selbst durch Alkohol nicht gefällt.

21. Vanadinvanadate (Vanadicovanadate).

Die Vanadinvanadate lassen sich, ähnlich anderen Oxydoxydulverbindungen, als Salze der Vanadinsäure auffassen, in welchen der Wasserstoff durch vierwertiges Vanadin ersetzt ist, also als Salze des Säureanhydrides V_2O_5 mit der Basis V_2O_4. Da aber auch Alkalisalze dieser gemischten Oxyde bekannt sind, so ist man auch berechtigt, komplexe Vanadylvanadinsäuren anzunehmen, zumal das

Vanadyl, V_2O_4, ausser als Basis, auch als Säure fungieren kann. Legt man die Friedheimschen Ansichten von der Natur der komplexen Verbindungen zu Grunde, so kommen beide Anschauungen eigentlich auf dasselbe heraus.

Vanadinvanadate bilden sich durch Oxydation des Vanadintetroxyds, V_2O_4, an der Luft, oder durch direkte Vereinigung von Tetroxyd und Säure[6]).

Purpurfarbenes Oxyd (basisches) bildet sich durch Oxydation des Tetroxydhydrates in einer verschlossenen Flasche. Gibt mit Wasser ein schmutzig braungrünes Zersetzungsprodukt, aus dem mehr Wasser eine dunkel purpurrote Lösung extrahiert, die an der Luft sehr leicht grün, dann gelb wird[6]).

Grünes Oxyd (neutrales) entsteht in konzentrierter Lösung, wenn an der Luft getrocknetes Tetroxyd unter Luftabschluss mit Wasser extrahiert wird; ferner durch Mischen von neutralen Vanadaten mit neutralen Vanaditen. Schliesslich durch Zusammenschmelzen von 1 Teil V_2O_3 mit 6 Teilen V_2O_5. Leicht löslich in Wasser zu einer undurchsichtigen grünen Flüssigkeit, etwas löslich in 86grädigem, unlöslich in absolutem Alkohol, sowie in Salzlösungen. Die wässerige Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine schwarze, amorphe Masse; auf Zusatz von nicht zu wenig fixem Alkali entstehen Vanadite[6]).

$V_2O_4 . 2V_2O_5$ entsteht aus neutralem Vanadit mit Alkalitetravanadat. Aehnlich dem vorigen, doch in Wasser schwerer und mit mehr hellgrüner Farbe, in Salmiaklösung noch weniger löslich[6]). — Entsteht auch mit $8H_2O$ in grünen Krystallen durch langes Liegen von V_2O_3 an der Luft[67]).

Orangefarbenes Oxyd entsteht beim Verweilen der Lösung des vorigen an der Luft. Dieselbe wird erst grün, dann gelb, und gibt beim Verdunsten orangefarbene Krystalle, die in 22,5 Teilen Wasser löslich sind und beim Erhitzen unter Wasserverlust grün werden[6]).

$V_2O_4 . V_2O_5$ soll entstehen, wenn die Schmelze aus V_2O_5 und dem Glührückstand von NH_4VO_3 mit verdünntem Alkohol ausgekocht wird; oder wenn NH_4VO_3 in der Hitze durch einen Strom von SO_2 reduziert wird; glänzende Nadeln oder dunkelblaue Kryställchen vom Glanz der Siliciumkrystalle, wenig von NH_3 und HNO_3, leicht von HCl angreifbar[64]). — Entstand auch beim Zusammenschmelzen teilweise reduzierter Vanadinsäure mit Li_2CO_3 und hinterblieb nach dem Auslaugen in schwarzen, mikroskopischen Krystallen, die sich in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösten[96]).

$3V_2O_4 . V_2O_5$ hinterblieb einmal beim Auflösen unreiner Vanadinsäure in Kalilauge als metallisch glänzendes, fast schwarzes Pulver[72]). Ein dunkelgrüner, hygroskopischer Körper gleicher Zusammensetzung, aber mit 8 Mol. H_2O, entsteht durch gelindes Erhitzen des Salzes $(NH_4)_2O . 2(V_2O_4 . V_2O_5) + 14H_2O$[67]).

Alkalivanadinvanadate.

$2Na_2O . 2V_2O_4 . V_2O_5 + 13H_2O$. Zu der Lösung von 2 Teilen mit SO_2 reduzierter Vanadinsäure wird in der Hitze eine heisse Lösung von V_2O_5 in etwas überschüssiger Natronlauge zugegeben. Nach kurzem Stehen wird schwach mit Essigsäure angesäuert, aufgekocht, filtriert, und das Doppelsalz nach dem Erkalten mit Natriumacetat ausgesalzen. Schwarze, glänzende, aus hexagonalen Prismen bestehende Platten. $D_{15} = 1{,}327$. Leicht löslich in Wasser, die Lösung wird auf Säurezusatz hellgrün[67]).

$2K_2O . 2V_2O_4 . V_2O_5 + 6H_2O$ wird in analoger Weise erhalten; krystallisiert schon beim Einengen. Zur Trennung von dem folgenden Salze wird es in heissem Wasser gelöst, wobei das folgende zurückbleibt, und dann ausgesalzen. Feine, grünlichschwarze Krystalle. $D_{15^0} = 1{,}389$[67]).

$5K_2O . 2V_2O_4 . 4V_2O_5 + H_2O$ entsteht neben dem vorigen in dunkelpurpurnen Krystallen von metallischem Glanz, sowie beim Kochen der Mutterlauge des Natriumsalzes mit Kaliumacetat. $D_{15} = 1{,}213$[67]).

$(NH_4)_2O . 2V_2O_4 . 2V_2O_5 + 14H_2O$ entsteht analog dem Natriumsalze. Ist nach dem Ansäuern mit Alkohol auszufällen, da es sich beim Kochen zersetzt; schwarzgrüne, sich an der Luft oxydierende Krystalle[67]).

$3(NH_4)_2O . 2V_2O_4 . 4V_2O_5 + 6H_2O$ entsteht, wenn die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung des vorigen mit NH_4Cl versetzt und einige Zeit gelinde erhitzt wird. Purpurne, achteckige, metallglänzende Plättchen. Pulver braun. $D_{15^0} = 1{,}335$[67]).

$(NH_4)_2O . V_2O_4 . 4V_2O_5$, grünes krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Salz. Entsteht durch Zugabe einer salzsauren Lösung von V_2O_4 zu $NH_4 . VO_3$[121]).

22. Organische Vanadate[123]).

Methylaminmetavanadat $2CH_3NH_2, V_2O_5 + 2H_2O$ entsteht durch Eindampfen einer Lösung von V_2O_5 in überschüssigem Methylamin im Vakuum. Farblose, durchsichtige, sehr leicht lösliche Nadeln, werden beim Erwärmen fast schwarz und hinterlassen beim Verbrennen V_2O_5.

Methylamintetravanadat CH_3NH_2, $V_2O_5 + 5H_2O$ fällt bei Zusatz von Essigsäure zu der Lösung des Metavanadats aus. Rotes, leicht lösliches Pulver, aus Wasser durchsichtige rhomboidale Prismen, die bei gelindem Erwärmen ein orangefarbenes Pulver, beim Verbrennen V_2O_5 geben.

Aethylaminmetavanadat $2C_2H_5NH_2$, $V_2O_5 + H_2O$, wird wie das Methylaminsalz dargestellt. Kleine, durchsichtige, zerfliessliche Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind und sich am Lichte bräunen.

Aethylamintetravanadat $C_2H_5NH_2$, $V_2O_5 + H_2O$, durchsichtige rote Prismen, ganz analog dem Methylaminsalz.

Ester der Vanadinsäure[124]).

Die Ester der Orthovanadinsäure wurden durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Silberorthovanadat erhalten. Es sind gelbe, durch Wasser leicht zersetzbare Flüssigkeiten; die niederen Glieder sind im Vakuum destillierbar. — Die Pyrovanadate liefern nur mit höheren Alkoholen, die Metavanadate überhaupt keine Ester.

Orthovanadinsäuremethylester $(CH_3)_3VO_4$ zerfällt bei der Darstellung sofort in $(CH_3)_2O$ und V_2O_5.

Orthoäthylester $(C_2H_5)_3VO_4$. Siedepunkt 149,5 bis 151° bei 120 mm Druck (unkorr.). Dampfdichte 200, ber. 202,2. $D_{17,5} = 1{,}167$. Brechungsindex für Na Linie (Wellenlänge 5,895): 1,481.

Orthopropylester $(C_3H_7)_3VO_4$. Orthobutylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Orthoamylester $(C_5H_{11})_3VO_4$ hinterlässt bei der Destillation V_2O_4 und Kohle. Auch beim Stehen zersetzlich.

Pyrovanadinsäureamylester $(C_5H_{11})_4V_2O_7$, dunkelgelbe Flüssigkeit, die nach einigen Tagen, wahrscheinlich unter Zersetzung, fest wird.

Verbindungen der Vanadinsäure mit Säuren.

a) Verbindungen, welche zwei saure Komponenten enthalten.

1. Verbindungen mit Salzsäure.

$VOCl_3$ (vergl. S. 121) kann aufgefasst werden als $V_2O_5 . 3Cl_2$.

2. Verbindungen mit Schwefelsäure.

Vanadintrischwefelsäureanhydrid (Vanadinsulfat) $V_2O_5 . 3SO_3$ entsteht durch Abrauchen einer Lösung von V_2O_5 in heisser,

mit dem gleichen Volumen Wasser versetzter Schwefelsäure in kleinen rotbraunen Krystallschuppen. Zur Vermeidung einer Reduktion ist Ueberchlorsäure zuzufügen[125]). Lässt sich durch Kochen mit Schwefelsäure auch in braunen oder rubinroten Oktaëdern, sowie in goldgelben glänzenden Nadeln erhalten. Zerfliesst an der Luft zu einem rotbraunen, in Wasser wie in Alkohol löslichen Sirup; aus der Lösung fällt beim Erwärmen Vanadinsäure aus, während eine saure Verbindung in Lösung bleibt, die nach dem Abdampfen einen roten Sirup bildet[6]).

Vanadinschwefelsäure $V_2O_5 . 3H_2SO_4$ soll durch Auflösen von V_2O_5 in heisser konzentrierter H_2SO_4 entstehen und beim Abkühlen als zitronengelber, sehr hygroskopischer Niederschlag ausfallen. In Wasser unverändert wieder löslich, durch Zusatz von H_2SO_4 in orangeroten, glänzend durchsichtigen Krystallen wieder ausfällbar[126]).

Vanadindischwefelsäureanhydrid (basisches Vanadinsulfat) $V_2O_5 . 2SO_3$ entsteht durch längeres Erhitzen einer Lösung von V_2O_5 in viel konzentrierter H_2SO_4 auf 130 bis 150°; reiner durch Erhitzen von $V_2O_5 . 3SO_3$ auf die Temperatur des schmelzenden Bleies[125]). Der Körper enthält, entgegen den Angaben Fritzsches[127]), kein Wasser[128]), und bildet eine orangefarbene oder hellrote Masse mit lebhaft glänzenden Krystallflächen[125]). Nach Münzig[128]) existiert noch eine zweite, braunrote Modifikation. Sehr zerfliesslich, zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von V_2O_5.

Durch Lösen von Vanadylsulfat in Salpetersäure und Eindampfen erhielt Berzelius[6]) ein zerfliessliches, in Wasser beinahe farblos lösliches Salz.

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der kalt und warm bereiteten Lösungen von V_2O_5 in Schwefelsäure beim Dialysieren, vermutet Gerland in den ersteren eine molekulare, in den letzteren eine atomistische Verbindung[125]).

Kaliumvanadinsulfat $K_2O . V_2O_5 . SO_3 + 6H_2O$ scheidet sich aus, wenn die Lösung berechneter Mengen von $V_2O_5 . 3SO_3$ und K_2SO_4 gelinde erwärmt wird, oder wenn die an der Luft zerflossene Verbindung $V_2O_5 . 3SO_3$ mit K_2SO_4 gemischt wird. Bernsteingelbe Krystalle oder traubige Massen, schwer löslich in Wasser, von dem es mit der Zeit unter Bildung einer gelben Lösung und eines braunen Schlammes zersetzt wird. Wird bei 100° wasserfrei[125]).

Vielleicht denselben Körper erhielt Berzelius[6]) durch Abdunsten von mit Schwefelsäure angesäuertem Kaliumvanadat. Gelbe Körner, unter dem Mikroskop Nadeln, unlöslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Ammoniumvanadinsulfat $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SO_3 + 4H_2O$ (?) entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz. Rostbraune, zu warzigen Gebilden vereinigte Nadeln, die in Wasser sehr leicht unter Zersetzung löslich sind[125]).

Die entsprechenden Natrium- und Magnesiumsalze konnten nicht erhalten werden[125]).

3. Verbindungen mit Salpetersäure.

Beim Verdunsten der gelblichen Lösung von V_2O_5 in verdünnter HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine rote, etwas lösliche Masse. Dieselbe dürfte wohl nur aus Vanadinsäurehydrat bestehen[6]).

4. Verbindungen mit Jodsäure.

Vanadinjodsäure (Vanadinjodat) $V_2O_5 \cdot J_2O_5 + 5H_2O$ entsteht beim Erhitzen von V_2O_5 in konzentrierter Jodsäure in perlmutterglänzenden Krystallen, wenig löslich in der Mutterlauge, leicht in Wasser. Verliert bei 150° unter Rotfärbung 4 Mol. H_2O und hinterlässt bei höherem Erhitzen reines Vanadinpentoxyd[126]).

$2V_2O_5 \cdot 3J_2O_5 + 18H_2O$ krystallisiert aus der Mutterlauge des vorigen in goldgelben, leichten Blättchen von ähnlichem Verhalten[121]).

Ammoniumvanadinjodat $3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5J_2O_5 + 20H_2O$ krystallisiert aus der Lösung von V_2O_5 in heissem Ammoniumbijodat in gelben, sehr wasserlöslichen Blättchen, die sich beim Erhitzen unter Wasserverlust in eine rote, goldglänzende Substanz verwandeln[129]).

5. Verbindung mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

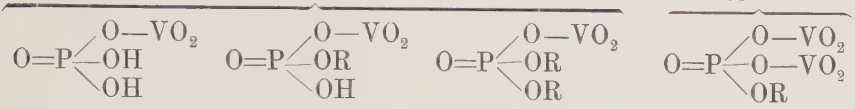
Vanadinpentoxyd gibt mit Kieselfluorwasserstoffsäure eine rote Lösung, die beim Abdampfen eine orangerote Masse hinterlässt. Diese wird mit Wasser, in dem sie nicht mehr ganz löslich ist, voluminös und grün, und löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe unter Entwickelung von HFl und H_2SiFl_6[6]).

6. Verbindungen mit Phosphorsäure.

Die Phosphorvanadate werden von Friedheim[130]) in zwei grundsätzlich verschiedene Klassen geteilt: in Luteo- und in Purpureoverbindungen. Die den Luteoverbindungen zu Grunde liegende „Säure“ ist als eine Phosphorsäure anzusehen, in welcher der Wasserstoff eines oder zweier Hydroxyle durch den, der stärkeren Phosphorsäure gegen-

über, als Basis auftretenden Rest $-V\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ ersetzt ist. Es kann daher nur Luteoverbindungen folgender Typen geben:

Tyyus I. Typus II.



In der That scheinen sich alle Luteoverbindungen in dies System einreihen zu lassen.

In der zweiten Klasse der Phosphorvanadate, den Purpureoverbindungen, überwiegt die Vanadinsäure die Phosphorsäure erheblich. Diese Körper betrachtet Friedheim als saure Vanadate, in welchen die Vanadinsäure teilweise isomorph durch Phosphorsäure vertreten ist.

Luteoverbindungen: Phosphorvanadinsäure erhielt Berzelius[6]) durch Lösen von V_2O_5 in Phosphorsäure, und Eindunsten, als rote, zerfliessliche Masse; durch Lösen von Vanadylphosphat in Salpetersäure nach dem Eindampfen als schwerlösliche, zitronengelbe Krystallrinde. Guyard[12]) erhielt durch Auflösen von V_2O_5 in schmelzender glasiger Phosphorsäure ein gelbes, bei Gegenwart von V_2O_4 urangrünes, leicht lösliches Glas. Zwei Phosphorvanadinsäuren Dittes[129]), $V_2O_5 . P_2O_5 + 14H_2O$, $2V_2O_5 . 3P_2O_5 + 9H_2O$, sowie eine solche von Gibbs[12]), $6V_2O_5 . 7P_2O_5 . 3H_2O + 24H_2O$, konnten von Friedheim[130]) u. a. niemals erhalten werden und dürften aus der Litteratur zu streichen sein. Eine weitere „Säure" von Gibbs[121]) von der Formel $6H_2O . 20V_2O_5 . P_2O_5 + 53H_2O$ wurde von Friedheim als das Ammoniumsalz $7(NH_4)_2O . 12V_2O_5 . P_2O_5 + 26H_2O$ erkannt. Die einzige existenzfähige freie Phosphorvanadinsäure ist:

Luteophosphorvanadinsäure (Typus I) $2H_2O . V_2O_5 . P_2O_5 + 9H_2O$ entsteht stets aus Phosphor- und Vanadinsäure. Goldgelbe, in Wasser lösliche Flitter oder warzenförmige, goldgelbe Krystalle[131]).

Saures Ammoniumsalz Typus I $(NH_4)_2O . H_2O . V_2O_5 . P_2O_5$ entsteht beim Vermischen saurer Lösungen von Ammoniumphosphat und -vanadat. Körnige, ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Krystalle[121]). Wurde auch mit noch 2 Mol. H_2O in gelben krystallinischen Massen erhalten. Ba-, Pb-, Ag- und Hg-Salze fällen aus der Lösung ein Gemisch von Phosphaten und Vanadaten[130]).

Neutrales Kaliumsalz Typus I $2K_2O . V_2O_5 . P_2O_5$ wurde als gelbe Krystallmasse beim Eindampfen äquimolekularer Mengen

von KH_2PO_4 und KVO_3 in der Siedehitze erhalten. Die Lösung gibt mit Baryumchlorid und Silbernitrat Niederschläge.

Neutrales Silbersalz Typus I $2Ag_2O . V_2O_5 . P_2O_5 + 5H_2O$, durch Umsetzung des sauren Ammoniumsalzes mit $AgNO_3$. Wenig löslich[121]). Nach Friedheim und Szamatolski nicht einheitlich[133]).

Kaliumsalz Typus II $K_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5 + 7H_2O$ entsteht aus Kaliumvanadat und Phosphorsäure in der Wärme[130]).

Ammoniumsalz Typus II $(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5 + 7H_2O$ wird analog dem vorigen dargestellt; gelbe oder gelbrote körnige Krystalle, gibt mit Silbernitrat eine hellgelbe krystallinische Fällung[130]).

Hierher scheint noch ein nicht analysiertes Natriumsalz zu gehören, welches Berzelius[6]) durch Verdunsten einer salpetersauren Lösung von Natriumphosphat und Phosphorvanadinsäure erhalten hat. Zitronengelbe, zu Körnern oder Warzen verwachsene, langsam lösliche Nadeln. Die Lösung krystallisiert nicht mehr.

$3K_2O . 2V_2O_5 . 2P_2O_5 + 5H_2O$ ist die Zusammensetzung eines aus der Mutterlauge der Purpureoverbindung 13 : 22 : 2 krystallisierenden Salzes, welches man sich als eine Vereinigung von je einem Mol. saurem und neutralem Salz von Typus I vorstellen kann[132]).

$3K_2O . 6V_2O_5 . 4P_2O_5 + 21H_2O$ ist die Zusammensetzung des einzigen in obige Typen nicht passenden Salzes, das übrigens bisher nicht wieder erhalten wurde. Gibbs erhielt dasselbe aus Ammoniummagnesiumphosphat und Kaliumtetravanadat in gelben, körnigen, wenig löslichen Massen, deren Lösung durch $AgNO_3$ rot, durch $HgNO_3$ und $TlNO_3$ gelb gefällt wird[121]).

Ein von Ditte[129]) dargestelltes Salz $3(NH_4)_2O . 4V_2O_5 . P_2O_5 + 16H_2O$ erkannte Friedheim[130]) als $7(NH_4)_2O . 12V_2O_5 . 4P_2O_5 + 26H_2O$. Zwei weitere Salze Dittes, $5(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . 4P_2O_5$ und $5(NH_4)_2O . 3V_2O_5 . 2P_2O_5 + 24H_2O$, sind sicherlich gleichfalls, wie die meisten Verbindungen Dittes, unrein oder falsch analysiert. Letzteres erhielt er durch Auflösen von Ammoniumhexavanadat in heissem Ammoniumphosphat und Eindampfen der Lösung, ersteres aus der Mutterlauge seines (falsch analysierten) Salzes $3(NH_4)_2O . 4V_2O_5 . P_2O_5 + 16H_2O$.

Purpureoverbindungen: $7(NH_4)_2O . 12V_2O_5 . P_2O_5 . 2H_2O + 24H_2O$ entsteht durch Lösen von V_2O_5 in einer warmen Lösung von Ammonphosphat, sowie nach mehreren anderen Methoden. Aus Wasser von 50—60° umkrystallisierbar. Im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden granatrote abgestumpfte Oktaëder, zerrieben rotes Pulver; in Wasser ziemlich löslich. Verschiedene Schwermetalle geben nicht einheitliche Niederschläge[133]).

$7K_2O \cdot 12V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O + 24H_2O$ wird am besten durch Umsetzung des Ammonsalzes mit KCl erhalten. Verhält sich wie das vorige[133]).

Die Natrium- und die Magnesiumverbindungen gleicher (?) Zusammensetzung sind äusserst löslich. Bei dem Versuche, sie analog dem Ammonsalz darzustellen, erhält man zunächst saures Vanadat[133]).

$13K_2O \cdot 22V_2O \cdot 2P_2O_5 + 58H_2O$, tiefrotbraune, fast schwarze rechteckige Täfelchen, durch Erwärmen verdünnter Lösungen von 139,57 g KH_2PO_4 und 70,86 g KVO_3[132]).

$15K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 25V_2O_5 + 76H_2O$, durch Eindunsten der Mutterlauge des vorigen. — Vergl. ferner Dissertation von Michaëlis[132]).

7. Verbindungen mit Arsensäure.

Berzelius[6]) erhielt zuerst ein Vanadinarsenat analog seinem Vanadinphosphat, dem es sehr ähnlich ist.

Friedheim und Schmitz-Dumont[134])[103]) haben nachgewiesen, dass nur eine einzige Vanadinarsensäure, nämlich die von Fernandez[131]) dargestellte, von der Formel $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ in freiem Zustande existiert, während die früher von Gibbs[121]) beschriebenen: $5As_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 3H_2O + 24H_2O$ und $7As_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 3H_2O$ aus der Litteratur zu streichen sind.

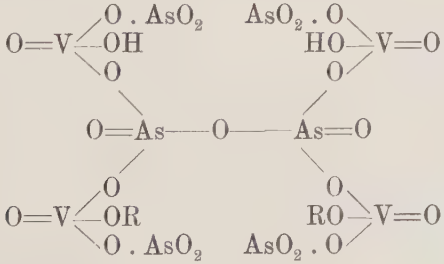
Vanadinarsenate dagegen existieren in drei verschiedenen Formen:

I. $O{=}As{<}\begin{matrix}OVO_2\\OR\\OH\end{matrix}$ II. $O{=}As{<}\begin{matrix}OVO_2\\OVO_2\\OR\end{matrix}$

$R_2O \cdot As_2O_5 \cdot V_2O_5 + xH_2O$ $R_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot As_2O_5 + xH_2O$,

sowie III. $2R_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 3As_2O_5 + xH_2O$.

Die ersten beiden Formen entsprechen also vollständig den Typen der Phosphorvanadate. Für die dritte Form könnte man vielleicht in ganz ähnlicher Weise den Typus



annehmen.

Verbindungen vom Typus I: Vanadinarsensäure $V_2O_5 . As_2O_5 + 10H_2O$ erhält man durch Eintragen von Vanadinsäurehydrat in kochende Arsensäure[131]). Gelbe Krystalle, in Wasser löslich, bei Abwesenheit von HNO_3 zersetzlich. Enthält nach dem Umkrystallisieren aus HNO_3 nur noch $2H_2O$[134]). Nach Ditte[126]) auch mit $14H_2O$ in krystallinischen Blättchen, und mit $18H_2O$ in glänzend gelben, grün schimmernden Krystallen erhältlich.

Die Salze bilden sich[134]) 1. durch Zersetzung der Lösung der Salze vom Typus III; 2. durch Einwirkung von normalem Vanadat auf diese Verbindungen; 3. aus normalem Vanadat und Arsensäure, u. a. m. Es sind mikroskopische, beim Trocknen verfilzende, seidenartig glänzende Nadeln.

$MgO . V_2O_5 . As_2O_5 + 10H_2O$, dargestellt nach Methode 3 bei Gegenwart von Phosphorvanadinsäure; gelb[134]).

$ZnO . V_2O_5 . As_2O_5 + 6{,}5H_2O$, nach Methode 1; hellgelb, leichtlöslich.

$CuO . V_2O_5 . As_2O_2 + 4H_2O$, nach Methode 1; grünlichweiss, schwer löslich.

$CoO . V_2O_5 . As_2O_5 + 9H_2O$, nach Methode 1; hellockergelb, mässig löslich.

Verbindungen vom Typus II: $(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . As_2O_5 + 5H_2O$, erhalten unter anderem durch zweiwöchentliches Stehenlassen berechneter Mengen $NH_4 . VO_3$ mit $As_2O_5 . V_2O_5$ und ca. $^1/_4$ Mol. As_2O_5; ferner anstatt eines Salzes, dem Ditte[129]) die Formel $5(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . 4As_2O_5 + 18H_2O$ zuschrieb. Mikroskopische, ocker- bis rötlichgelbe, verwachsene Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und an der Luft alles Krystallwasser verlieren[134]).

$K_2O . 2V_2O_5 . As_2O_5 + 5H_2O$ ist nach Darstellung und Verhalten analog.

Verbindungen vom Typus III entstehen 1. durch Eintragen von Metallkarbonaten in die verdünnte Lösung von Arsenvanadinsäure[131]); 2. aus Arsensäure und normalem Vanadat[134]).

$2(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 4H_2O$ (Methode 2), mikroskopische, verwachsene, rote, flache Prismen. Verwandelt sich wie alle Salze vom Typus III, in Lösung leicht in das Salz von Typus I[131])[134]).

$2CaO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 21H_2O$ (Methode 1), undeutliche, tafelartige Krystallaggregate, leicht löslich und rasch verwitternd.

$2SrO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 20H_2O$ (Methode 1), orangerote, gutausgebildete Prismen, leicht löslich, rasch verwitternd.

$2MgO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 23H_2O$ (Methode 1 und 2), rote, monosymmetrische, luftbeständige Krystalle[131]).

$2ZnO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 23H_2O$ (Methode 1), isomorph mit dem Mg-Salz; schmilzt bei 80° und erstarrt sofort wieder; verwittert nicht, ist entwässert rotgelb[134]).

$2MnO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + ?H_2O$, kleine purpurrote, rhombisch tafelförmige Krystalle, die an der Luft augenblicklich verwittern[131]).

$2NiO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + 24H_2O$, tetragonale (?) Krystalle, im auffallenden Lichte gelblichbraun, im durchfallenden rötlichbraun.

$2CoO . 2V_2O_5 . 3As_2O_5 + ?H_2O$[131]).

8. Verbindungen mit Antimonsäure.

Antimonvanadate wurden von Gibbs erhalten, aber nicht näher untersucht.

9. Verbindung mit Borsäure.

Ein Vanadinborat entsteht beim Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit H_3BO_3 als gelbliches bis grünes, wasserlösliches Glas[12]).

10. Verbindungen mit Molybdänsäure.

Die Vanadinmolybdate lassen sich in ähnliche Typen gruppieren, wie die Vanadinphosphate und -arsenate, doch sind diese Typen viel zahlreicher und insofern mannigfaltiger, als sowohl die Vanadin- wie die Molybdänsäure zur Kettenbildung neigt. Es möge daher von der Aufzählung der einzelnen Typen Abstand genommen werden, und nur als Beispiel für ein recht kompliziertes Vanadinmolybdat die Konstitution der Verbindungen $5R_2O . 2V_2O_5 . 12MoO_3$ (nach Friedheim) angedeutet werden:

$$\begin{matrix} RO \\ HO \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup OV . OV \!\!\diagup\!\!\diagdown \begin{matrix} (O . MoO_2 . OR)_2 \\ (O . MoO_2 . O . MoO_2 . OR)_2 \end{matrix}$$

Vanadinmolybdänsäure $V_2O_5 . 8MoO_3 + 5H_2O$ entsteht durch Oxydation des Ammoniumvanadylmolybdates mit Königswasser als rötlicher Niederschlag, der nur in Salpetersäure etwas löslich ist, und beim Kochen damit in feine, durchsichtige, orangerote Nadeln übergeht[126]).

Die folgenden Vanadinmolybdate sind der Uebersichtlichkeit halber nach dem Werte des Verhältnisses $V_2O_5 : MoO_3$ geordnet.

$4(NH_4)_2O \cdot 12V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 24H_2O$ entsteht neben den Salzen 1 : 1 : 2, 2 : 3 : 4, 2 : 2 : 5 und 1 : 2 : 2 durch Umsetzung von 800 g Ammoniumsilikomolybdat mit 180 g $NH_4 \cdot VO_3$. Braunrot[135]).

$(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 2\,MoO_3 + 8H_2O$ entsteht neben dem Salz 4 : 12 : 5; rotbraun[135]).

$BaO \cdot V_2O_5 \cdot MoO_3 + 7H_2O$ krystallisiert aus der Mutterlauge des Baryumsalzes 5 : 4 : 6 als eigelbes Pulver[136]).

$2(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 11H_2O$, hellbraun, vergl. das Salz 4 : 12 : 5[135]).

$3(NH_4)_2O \cdot BaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 9H_2O$ entsteht statt des Salzes 5 BaO : 4 : 6 bei unzureichendem Zusatz von $BaCl_2$, nach dem Einengen in gelben Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind[136]).

$3K_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 9H_2O$, aus der Mutterlauge des Salzes $2K_2O \cdot (NH_4)_2O$: 2 : 4[136]).

$^7/_2\,K_2O \cdot {}^1/_2(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 5MoO_3$ aus der Mutterlauge der Verbindung $12K_2O \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 14V_2O_5 \cdot 21MoO_3 + 50H_2O$[137]).

$5(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 12$ oder $14H_2O$, aus $^1/_2$ bis 1 Mol. MoO_3 und 2 Mol. $NH_4 \cdot VO_3$, leicht lösliche weisse Nadeln; gibt beim Umkrystallisieren das Salz 3 : 2 : 4[136]).

$5BaO : 4V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 28H_2O$ entsteht bei Zusatz einer $BaCl_2$-Lösung zu der Mischung von $NH_4 \cdot VO_3$ und MoO_3 als dichter gelber Niederschlag[136]).

$1(NH_4)_2O : 1V_2O_5 : 2MoO_3 + 4H_2O$, grüngelb, vergl. das Salz 4 : 12 : 5[135]).

$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 7$ oder $11H_2O$ entsteht, wenn man auf 1 Mol. NH_4VO_3 ca. $^3/_4$ Mol. MoO_3 bei 70° bis zur Lösung einwirken lässt und dann auf dem Wasserbade eindampft in kleinen, gelben, seidenglänzenden Krystallen. Ditte will ein Salz gleicher Zusammensetzung mit $9H_2O$ aus der heissen Lösung von Vanadinsäure in Ammoniummolybdat in weissen seidenglänzenden Krystallen erhalten haben, die sich in Wasser leicht mit orangegelber Farbe lösen[129])[136])[138])[139]).

$3K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 7{,}8$ oder $9H_2O$, aus $^1/_2$ Mol. MoO_3 und 1 Mol. KVO_3; beim Umkrystallisieren der $K \cdot NH_4$ Salze vom Typus 3 : 2 : 4 und 4 : 3 : 5 oder beim Umsetzen der Ammoniumsalze dieses Typus mit KCl; aus der Mutterlauge des K-Salzes 5 : 2 : 12. Weisse, (schwachgelbliche?), sehr leicht lösliche, seidenglänzende, büschelförmig gruppierte Nadeln[136]).

$2K_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 5H_2O$, beim Konzentrieren der Lösung von 1 Mol. $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5$ und 1 Mol. MoO_3 nach Zugabe von KCl. Gelbliche, prismatische Krystalle[136]).

$5(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 7\ MoO_3 + 16H_2O$ entsteht beim Eindampfen einer Lösung von 6 Mol. $NH_4 \cdot VO_3$, 2 Mol. $(NH_4)_2O$ und 7 Mol. MoO_3; ferner durch Zersetzung einer sehr verdünnten Lösung des Salzes $6(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 6V_2O_5 \cdot 12MoO_3$ mit 20 Mol. NH_3. Gelbe, aus Wasser umkrystallisierbare Nadeln, deren Lösung durch Baryumchlorid gefällt wird[140]).

$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 8\frac{1}{2}H_2O$, gelbes sehr leicht lösliches Krystallpulver, entsteht durch Verdunsten einer mit überschüssiger Vanadinsäure gekochten Lösung von Ammoniummolybdat ($1NH_3 : 1MoO_3$[136]).

$2(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 8H_2O$[136]), vergl. das Salz 4 : 12 : 5; ferner analog dem Kaliumsalz:

$2K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 8$ oder $10H_2O$ aus $1\frac{1}{2}$ Mol. MoO_3 und 1 Mol. KVO_3, neben dem Salz 5 : 2 : 12, in olivgrünen, mikrokrystallinischen Massen[136]).

$(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3MoO_3 + 17H_2O$, gelbes krystallinisches Pulver, aus 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. NH_4VO_3[136]).

$K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3MoO_3 + 15H_2O$, fällt beim Eintragen von 1 Mol. MoO_3 in die Lösung von 1 Mol. KVO_3 alsbald als gelbes Pulver aus. Daneben entsteht das Salz $5 : 2 : 12 + 12H_2O$[136]).

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3MoO_3 + 6H_2O$, weisse, nadelförmige Krystalle, aus der Mutterlauge des Salzes 2 : 1 : 4, ferner durch Einwirkung von 4 Mol. NH_4VO_3 auf 1 Mol. Ammoniumparamolybdat[136]).

$Na_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 12H_2O$ entsteht analog dem K-Salz 1 : 1 : 3. Leicht lösliches, gelbes, körniges Krystallpulver[136]).

$BaO \cdot (NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3MoO_3 + 6H_2O$ durch Umsetzung des Ammonsalzes 1 : 1 : 3 mit $BaCl_2$. Gelblicher Niederschlag[136]).

$3BaO \cdot 2V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 8H_2O$ gleicht dem vorigen, aus dem es durch Umkrystallisieren entsteht[136]).

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 8H_2O$, durch Eintragen von 1 Mol. $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 + 4H_2O$ in eine heisse Lösung von 2 Mol. NH_4VO_3. Krystallisiert über H_2SO_4 in gelblichen, derben Nadeln. Mit nur $7H_2O$ aus der Mutterlauge des Salzes 2 : 1 : 6 in schneeweissen, glänzenden Nadeln[136]).

$2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 16H_2O$ aus der Lösung von 1 Mol. $NaVO_3$ und 1 Mol. MoO_3, nachdem zuerst $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 + 16H_2O$ auskrystallisiert ist[136]).

$2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 6H_2O$ entsteht, wenn die Lösung von 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. NH_4VO_3 mit KCl versetzt wird. Gelbes, krystallinisches Pulver. Tritt auch als Zersetzungsprodukt gewisser Vanadinphosphormolybdate auf[136])[137])[139]).

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 5H_2O$ entsteht beim Kochen von MoO_3 mit Ammoniumvanadat: Zitronengelbe Oktaëder; ferner beim Digerieren von V_2O_5 mit Ammoniummolybdat: gelbe weizenkornähnliche Krystalle mit $6H_2O$. In Wasser ziemlich schwer, in Säuren leicht löslich, gibt mit zahlreichen Salzen, auch solchen organischer Basen Niederschläge; schmilzt beim Erhitzen zu einer schwarzen Masse[139]).

$15BaO \cdot 5(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 36MoO_3$, gelbes, feinkrystallinisches Salz, erhalten durch Zusatz von Chlorbaryum zu Ammoniumvanadinmolybdat[138]).

$3K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 5H_2O$, durch Digerieren der Zersetzungsprodukte von 1 Mol. Kaliumparawolframat in Wasser mit 2 Mol. KVO_3. Rötlichgelbe, prismatische Krystalle[136]).

$5K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 12H_2O$, gelbe, warzenförmige Krystallbündel, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Entsteht durch Sättigung von Ammoniummolybdatlösung mit Vanadinsäure und wird auch erhalten durch Umsetzung der Lösung von 2 Mol. $NaVO_3$ und 1 Mol. Natriumparawolframat mit Chlorkalium[138]).

$5(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 10H_2O$, gelbe, weizenkornähnliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Säuren, entsteht durch etwa achtstündiges Kochen von NH_4VO_3 mit so viel MoO_3, dass eine geringe Menge davon ungelöst bleibt und nachheriges Verdunsten der Lösung. Andere Bildungsweise vergl.[136])[138]).

$K_2O \cdot 4Na_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 18H_2O$, aus der Mutterlauge des K-Salzes 5 : 2 : 12; schöne, hellgelbe Krystalle[136]).

$7BaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 18MoO_3 + 36H_2O$, durch Umsetzung kalter Lösungen des Ammonsalzes 5 : 2 : 12 mit $BaCl_2$. Dunkelgelbe Krystalle, auch mit 48 Mol. H_2O[138])[139]).

$5BaO \cdot 2V_2O_5 \cdot 16MoO_3 + 29H_2O$ entsteht aus dem Ammonsalz 2 : 1 : 6 mit $BaCl_2$. Fast unlöslich in kaltem, leichter, aber unter teilweiser Zersetzung, in heissem Wasser. Die Lösung reagiert sauer und liefert mit Silber- und Merkuronitrat Niederschläge[141]).

$10(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 24MoO_3 + 10H_2O$, sehr kleine gelbe Krystalle, erhalten durch Eintragen von Vanadinsäurehydrat in heisses Ammoniummolybdat, und nachherige Konzentration[138]).

$3K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 15H_2O$ entstand bei dem Versuche, durch Kochen von K_2CO_3 mit V_2O_5 und MoO_3 ein Salz der Zusammensetzung $3K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 24MoO_3$ darzustellen. Körnige Krystalle[138]).

$8(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 18MoO_3 + 15H_2O$, durch Kochen von MoO_3 mit Ammonvanadat. Die zuerst krystallisierenden gelbgrünlichen Tafeln verwandeln sich beim Kochen in gelbe Nadeln[141]).

11. Verbindungen mit Wolframsäure.

Die Wolframvanadate zeigen nicht so viele verschiedene Typen, wie die Molybdänvanadate, doch ist ihre Zusammensetzung immerhin recht kompliziert. Die vollständige Analogie der Wolframvanadate der verschiedenen Metalle gibt jedoch einen sicheren Beweis, dass wenigstens die von Friedheim[142])[145]), sowie von Rosenheim[143]) dargestellten Salze als Individuen zu betrachten sind. Ob dies auch für die Salze Rothenbachs[144]) zutrifft, ist fraglich. Als Beispiel für die Konstitution dieser Verbindungen sei hier die von Friedheim[112]) vermutete Konstitutionsformel der Salze des Typus $4R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3$ angeführt.

$$\begin{array}{l} O{=}V{<}\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix} \\ \qquad\quad O \\ O{=}V{<}\begin{matrix}O \cdot WO_2 \cdot OWO_2 \cdot OR\end{matrix} \\ \qquad\quad O \\ O{=}V{<}\begin{matrix}(O \cdot WO_2 \cdot OWO_2 \cdot OR)_2.\end{matrix} \end{array}$$

Freie, reine Vanadinwolframsäure scheint bisher nicht erhalten worden zu sein. Gibbs[141]) erhielt zwar durch Kochen des Glührückstandes von Ammoniumvanadat mit 12 : 5 Natriumwolframat und Oxydation der Lösung mit kochender Salpetersäure einen wenig löslichen, krystallinischen, schwefelgelben Körper der Zusammensetzung $6H_2O \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 16H_2O$, sowie aus dessen Mutterlauge schöne Nadeln der Zusammensetzung $6H_2O \cdot V_2O_5 \cdot 18WO_3 + 30H_2O$; aber dieses Resultat konnte von Rosenheim[143]) nicht bestätigt werden. Letzterer versuchte die Darstellung einer freien Säure durch Zersetzen einer Suspension von 1 Mol. vanadinsaurem und 4 Mol. wolframsaurem Baryt mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Die beim Eindunsten hinterbleibende blätterige, tiefviolette Masse der Zusammensetzung $17H_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 16WO_3 + 24H_2O$ ist jedoch kein chemisches Individuum.

$4(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5WO_3 + 13H_2O$ erhielt Gibbs[141]) beim Erhitzen von Ammoniumvanadat und -wolframat. Es hinterbleibt beim

Verdunsten als orangegelbe Krystallkruste, wird beim Trocknen durch Reduktion grünlich, ist schwer in kaltem, ohne Zersetzung in heissem Wasser löslich; auch das entsprechende Kalium-, Silber-, und Quecksilbersalz wurde dargestellt.

$7(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 14WO_3$ ist die Zusammensetzung des Salzes, welches Rosenheim statt des vorigen erhielt. Es ähnelt diesem äusserlich[143]).

Aus Baryumwolframat und NH_4VO_3 entstehen gleichfalls schön krystallisierte Salze[141]).

Die folgenden Vanadinwolframate gewann Rosenheim[113]) durch Kochen von Wolframaten $3R_2O \cdot 7WO_3$ mit überschüssiger Vanadinsäure, und Eindampfen der Lösung. Friedheim[145]) konnte die Formeln teilweise vereinfachen.

$2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 + 14H_2O$, grosse orangerote, prismatische oder tafelförmige Krystalle, die sehr leicht löslich sind und einen Teil ihres Krystallwassers erst bei 250 bis 300° verlieren.

$2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 + 8H_2O$, analog dem Natriumsalz.

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 + 3\frac{1}{4}H_2O$, verwittert sehr leicht; scheint schon bei 100° Ammoniak zu verlieren.

$2BaO \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 + 13H_2O$.

$2Ag_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 + 2H_2O$ aus dem Natriumsalz mit $AgNO_3$. Purpurroter, krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in kaltem, zersetzlich in heissem Wasser.

$3Ag_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 6WO_3 + 3H_2O$ krystallisiert aus der Mutterlauge des vorigen in karmoisinroten, silberglänzenden Kryställchen.

Aus den Mutterlaugen obiger Salze krystallisieren[143])[145]) in kleinen Mengen granatrote Kryställchen von Doppelsalzen der Zusammensetzung $3(R_2O \cdot 4WO_3) + (R_2O \cdot V_2O_5) + 30H_2O$.

$4Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 + 30H_2O$, äusserst leicht löslich, auch mit $38H_2O$ erhalten[144]).

$4K_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 + 30H_2O$, Oktaëder.

$4(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 + 30H_2O$ ist die wirkliche Formel[143]) des Ditteschen[129]) Salzes $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5WO_3 + 10H_2O$, vielleicht auch die des Rammelsbergschen[146]) Salzes $(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot WO_3 + 6H_2O$.

$4BaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 12WO_3 + 30H_2O$, rubinrote Würfeloktaëder.

$x(BaO \cdot 4WO_3) \cdot y(BaO \cdot 4V_2O_5)$ krystallisiert als isomorphe Mischung verschiedener Zusammensetzung in prachtvollen roten Krystallen, wenn die Lösung des Baryumsalzes 2 : 1 : 4 mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure versetzt wird.

$5Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 + 38H_2O$ krystallisiert beim Eindampfen der Lösung von 135 g Natriumparawolframat und 83 g Vanadat in rhomboëdrischen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromats[142]).

$6(Na_2O \cdot 2WO_3) + (Na_2O \cdot V_2O_5)$ krystallisiert aus der Mutterlauge des vorigen. Geht beim Umkrystallisieren unter Verlust von Vanadat in andere Salze, z. B. $7(Na_2O \cdot 2WO_3) + (Na_2O \cdot V_2O_5)$ über. Weisse, perlmutterglänzende Schuppen[142]).

Die Lösung des Salzes $5Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3$ gibt mit $CaCl_2$ nach einiger Zeit, mit KCl beim Eindunsten, folgende Niederschläge:

$6\left(\begin{matrix}5Na_2\\1K_2\end{matrix}O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 + 24H_2O\right)$ prachtvolle Krystalle von der Farbe des Bichromats. Später krystallisiert[142]).

$5\left(\begin{matrix}Na_2\\4K_2\end{matrix}O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 + 24H_2O\right)$, feine, etwas heller gefärbte Nadeln.

$7\left(\begin{matrix}4Na_2\\3K_2\end{matrix}O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 + 24H_2O\right)$, grosse rhomboëdrische Krystalle.

$2(2CaO \cdot 3WO_3) + 2CaO \cdot 3V_2O_5$, seidenglänzender, blätteriger, gelber Körper.

Durch Umsetzung von parawolfram-trivanadinsaurem Natrium mit Metallsalzen erhielt Rothenbach[144]), eventuell nach dem Eindunsten, folgende Salze:

$5[5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3] \cdot 2[3(NH_4)_2O \cdot (7V_2O_5)] + 58H_2O$ (?) grosse orangerote Oktaëder, enthalten durch Mineralsäuren fällbare Wolframsäure.

$3(5BaO \cdot 12WO_3) \cdot 2(2BaO \cdot 5V_2O_5) + 94H_2O$. Sehr schwer lösliche, helle orangefarbene Krystalle. Vor diesen fällt ein gelbes bis weisses amorphes Salz aus, zum Schluss entstehen kleine, hellgelbe Würfel.

$3(5SrO \cdot 12WO_3) \cdot 2(2SrO \cdot 5V_2O_5) + 122H_2O$, entsteht gleichfalls neben verschiedenen Nebenprodukten.

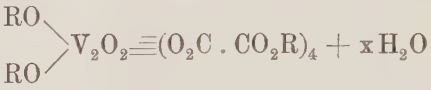
$1(5Na_2O \cdot 12WO_3) \cdot 1(Na_2O \cdot MgO \cdot 3V_2O_5) + 42H_2O$, hellorangegelbe Prismen; später krystallisiert ein anderes Salz in starkglänzender, den Rauten gleicher Färbung.

$3\left(\begin{matrix}9Na_2O\\Al_2O_3\end{matrix} \cdot 48WO_3\right) \cdot 4(Al_2O_3 \cdot 9V_2O_5) + 504H_2O$, dunkelgranatrote Würfel.

12. Vanadinvanadate siehe S. 147.

13. Verbindungen mit Oxalsäure.

Vanadinoxalate entstehen durch Sättigung siedender Lösungen von Alkalioxalaten mit Vanadinsäure, sowie besonders rein und in grosser Ausbeute beim Digerieren von 1 Mol. normalem Vanadat mit 4 Mol. saurem Oxalat. Infolgedessen kommt ihnen vielleicht die Konstitution[147])



zu. Sie bilden grosse, bernsteingelbe Prismen.

$3Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 + 6H_2O$.

$3K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 + 6H_2O$[147]).

$3(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 + 4H_2O$ ist identisch mit einem Salze Dittes[129]), dem dieser fälschlich die Formel $8:3:4 + 12H_2O$ beilegte.

$3BaO \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 + 15H_2O$, durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum. Gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln[148]).

Leitfähigkeit und Ueberführungszahlen dieser Salze wurden ermittelt[149]).

14. Verbindung mit Gerbsäure.

Eine Mischung von Galläpfelaufguss mit einem Vanadat wird zuerst grün, dann bläulich, dann tintenschwarz, ohne dass Fällung eintritt. Diese Lösung bildet eine wasser- und säureechte Tinte, die nur durch abwechselnde Behandlung mit Chlor und Alkali fortgetilgt werden kann. Bei langem Aufbewahren der Lösung an der Luft, geht die Farbe in grün über[6]).

b) Verbindungen, welche drei saure Komponenten enthalten.

1. Phosphorvanadinmolybdate.

Die Mehrzahl der Phosphorvanadinmolybdate enthält 1 Mol. P_2O_5, und so viel Mol. V_2O_5 und MoO_3, dass deren Summe 18 beträgt. V_2O_5 und MoO_3 scheinen sich in diesen Verbindungen isomorph vertreten zu können, so dass man annehmen kann, dass den Verbindungen von diesem Typus eine Säure der Zusammensetzung $H_2O \cdot 1P_2O_5 \, 18[V_2O_5 \cdot MoO_3]$ zu Grunde liegt[140]).

$6(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 41H_2O$ erhielt Jacoby[137]) aus Phosphormolybdänsäure und Ammonvanadat, besser aus einer

Mischung von 288 g MoO_3, 234,4 g $NH_4 . VO_3$ in 500 g H_2O und 110 g sirupöser Phosphorsäure (= 23,6 g P_2O_5). Beim Erwärmen und allmählichen Zusatz von Wasser wird die Lösung rot und scheidet über H_2SO_4 rubinrote Krystalle aus. Spez. Gew. 2,4107. D_{18} der Lösung 1,099 (in 1 ccm 0,1667 g) des Salzes. Verdünnte H_2SO_4 färbt die Lösung rot, beim Kochen gelb; konzentrierte H_2SO_4 fällt gelb. HCl und HNO_3 verhalten sich ähnlich. Natronlauge fällt in konzentrierter Lösung orangegelb, Silbernitrat schon in sehr verdünnter zimtbraun. Wasserstoffsuperoxyd färbt die konzentrierte Lösung fast schwarz; die Farbe geht beim Kochen in rot, dann in gelb, schliesslich in grün über, diese Flüssigkeit wird beim Ansäuren gelb, beim Kochen dann grün und blau. Alkohol bewirkt eine gelbe, Aether eine purpurrote, Bleiacetat eine orangerote, Trimethylamin eine orangegelbe Fällung.

$8(NH_4)_2O . 6V_2O_5 . P_2O_5 . 12MoO_3 + 64H_2O$ entsteht als orangegelber in kaltem Wasser schwer löslicher, in heissem zersetzlicher Niederschlag, wenn die konzentrierte Lösung von 1 Mol. des vorigen mit 10 Mol. NH_3 versetzt wird[137]).

$6K_2O . (NH_4)_2O . 7V_2O_5 . P_2O_5 . 11MoO_3 + 25H_2O$ ist die wahre Zusammensetzung des Jacobyschen Salzes 12 : 2 : 14 : 2 : 21 + $50H_2O$. Ziegelrote, krystallinische Fällung, durch Umsetzung des Ammonsalzes 8 : 6 : 1 : 12 mit KCl[140]).

$6K_2O . (NH_4)_2O . 6V_2O_5 . P_2O_5 . 10MoO_3 + 38H_2O$ tiefer rotgefärbte Krystalle, aus der Mutterlauge des vorigen[137]).

$7(NH_4)_2O . 7V_2O_5 . P_2O_5 . 11MoO_3 + 37H_2O$ entsteht beim Umkrystallisieren des Salzes 8 : 6 : 1 : 12, sowie synthetisch aus 14 Mol. $NH_4 . VO_3$, 2 Mol. H_3PO_4 und 11 Mol. MoO_3. Krystallisiert auch mit 36 und 34 Mol. H_2O. Glänzende, dunkelbraune Krystalle, die an der Luft verwittern. Umkrystallisierbar, D_{18} der Lösung 1,074, 1 ccm davon enthält 0,1325 g des Salzes. Die Reaktionen sind denen des Salzes 6 : 6 : 1 : 12 ähnlich[140]).

$7K_2O . 7V_2O_5 . P_2O_5 . 11MoO_3 + 22H_2O$, ziegelroter krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Umsetzung des Ammonsalzes mit KCl. Zersetzt sich beim Kochen[140]).

$9(NH_4)_2O . 7V_2O_5 . P_2O_5 . 11MoO_3 + 39H_2O$ entsteht durch Einwirkung von 10 Mol. NH_3 auf das Ammoniumsalz 7 : 7 : 1 : 11. Orangefarbenes krystallinisches Pulver, dessen Lösung mit KCl und $BaCl_2$ rote Niederschläge gibt[140]).

$2(NH_4)_2O . 4BaO . 7V_2O_5 . P_2O_5 . 10MoO_3 + 43H_2O$. Schwerlöslicher rotbrauner krystallinischer Niederschlag, erhalten aus dem Ammonsalz 7 : 7 : 1 : 11 mit $BaCl_2$. Zersetzt sich in heissem Wasser[140]).

$6(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 14MoO_3 + 28H_2O$ entsteht neben dem Salz 7 : 7 : 1 : 11 beim Umkrystallisieren des Salzes 8 : 6 : 1 : 12, sowie auch beim Eindampfen der Mutterlauge des letzteren; ferner beim Verdampfen konzentrierter Lösungen von 1 Mol. des Ammonsalzes 6 : 6 : 1 : 12 und 3 Mol. Ammoniumdimolybdat. Kleine, hellrote, stark glänzende Flitter, aus regulären Krystallen bestehend. In Wasser unter Zersetzung löslich; die Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie die des Salzes 9 : 7 : 1 : 11[140]).

$4(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 11MoO_3 + 37H_2O$ entsteht neben Ammoniumphosphorvanadat durch Einwirkung von 5 Mol. H_3PO_4 auf 1 Mol. des Ammonsalzes 6 : 6 : 1 : 12 + $41H_2O$. Heller rot, als das Ausgangsmaterial[137]).

$5K_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 46H_2O$, durch Umsetzung des Ammonsalzes 6 : 6 : 1 : 12 mit KCl[137]).

$5BaO \cdot (NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 49H_2O$, analog, mit $BaCl_2$. Krystallinischer braunroter Niederschlag[137]).

$2(NH_4)_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 15MoO_3 + 32H_2O$ bildet sich durch Zusatz einer Merkurichloridlösung zu dem Ammonsalz 6 : 6 : 1 : 12 beim Eindunsten neben durch Wasser extrahierbaren gelblich weissen Nadeln in roten, glanzlosen Krystallen[137]).

$7(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 48MoO_3 + 30H_2O$ erhielt Gibbs[141]) aus 10 : 2 phosphormolybdänsaurem Ammon und Metavanadat, bei Gegenwart von etwas Salzsäure, als orangeroten krystallinischen Niederschlag. Ferner:

$14(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 14MoO_3 + 50H_2O$ analog dem vorigen aus 1 : 24 phosphormolybdänsaurem Ammonium. Glänzende rubinrote, in heissem Wasser leicht unzersetzt lösliche Oktaëder. Die Lösung gibt mit vielen Salzen Niederschläge.

Jacoby[137]) konnte diese Salze nicht erhalten. Durch Eintragen von $NH_4 \cdot VO_3$ in eine wässerige Lösung von überschüssigem Ammoniumphosphormolybdat erhielt er nach langem Erhitzen:

$7(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 42MoO_3 + 42H_2O$. Orangegelber, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Körper.

$6(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 15MoO_3 + 41H_2O$ entsteht beim Abkühlen der in der Hitze mit NH_3 versetzten Mutterlauge des vorigen als brauner, krystallinischer, leicht löslicher Körper.

$5(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 15MoO_3 + 39H_2O$ entsteht neben gelben Verbindungen beim Sättigen einer siedenden Ammoniumvanadatlösung mit festem gelbem Ammoniumphosphormolybdat; besser aus 6 Mol. $NH_4 \cdot VO_3$, 2 Mol. $NH_4 \cdot H_2PO_4$, 15 Mol. MoO_3 und 2 Mol. NH_3.

Rote Krystalle, spez. Gew. 2,4095, D_{18} der Lösung 1,144, enthält 0,2445 g in 1 ccm H_2O. NH_3, sowie NaOH fällen diese Lösung gelb, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich der Körper ähnlich wie das Salz 6 : 6 : 1 : 12.

$4K_2O \cdot (NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 15MoO_3 + 36H_2O$ entsteht durch Umsetzung mit KCl als krystallinisches rotes Pulver[137]).

$6(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 13MoO_3 + 37H_2O$ entstand statt des Salzes 6 : 4 : 1 : 14 aus 8 Mol. $NH_4 \cdot VO_3$, 4 Mol. NH_3, 2 Mol. H_3PO_4 und 14 Mol. MoO_3. Braunrote, oktaëdrische Krystalle, an der Luft nicht verwitternd, umkrystallisierbar. D_{18} der Lösung 1,090, 1 ccm enthält 0,1543 g[140]).

$2(NH_4)_2O \cdot 4BaO \cdot 4V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 13MoO_3 + 37H_2O$ entsteht als ziegelrotes Krystallpulver aus dem vorigen mit $BaCl_2$. Zersetzlich durch heisses Wasser[140]).

$6K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 13MoO_3 + 23H_2O$, schön rotes rhombisches Krystallpulver, durch Umsetzung des Ammoniumsalzes 6 : 4 : 1 : 13 mit KCl.

$6(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 17MoO_3 + 40H_2O$ entsteht aus 4 Mol. $(NH_4)VO_3$, 2 Mol. $(NH_4)_2O$, 1 Mol. P_2O_5 und 16 Mol. MoO_3. Hellrote oktaëdrische Krystalle[140]).

2. Verbindungen mit Phosphor- und Wolframsäure (Phosphorvanadinwolframate).

$13(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 34WO_3 + 86H_2O$. 1 g Ammoniumphosphat, 15 g Ammoniumwolframat, 3 g Ammoniumvanadat, 20 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser werden sechs Stunden lang gekocht und die alsdann filtrierte Lösung bis zur D 1,115 verdampft. Das sich nach einigen Stunden ausscheidende Salz bildet dunkelrote Würfel und Oktaëder, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind. Wird durch verdünnte Salz- oder Salpetersäure, sowie von Ammoniak nicht verändert, konzentrierte Säuren und kaustisches Alkali fällen die Lösung gelb; $HgNO_3$ oder $AgNO_3$ fällen die entsprechenden Salze aus, aus denen sich mit Salzsäure die freie Säure erhalten lässt. Diese bildet dunkelrote Oktaëder. Ammoniakalische Lösungen von Cu-, Cd-, Co- und Ba-Salzen, sowie $SnCl_2$ und $Zn(CH_3 \cdot CO_2)_2$ geben mit dem Ammoniumsalz Niederschläge[122])

$10(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3P_2O_5 \cdot 60WO_3 + 60H_2O$ oder $3[16WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3(NH_4)_2O] + V_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 2H_2O + 58H_2O$, ent-

steht aus dem Phosphorwolframat 1 : 24 und $NH_4 . VO_3$ in Gegenwart von etwas HCl. Zitronengelber Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniumphosphat, Ammoniak und Ammoniumkarbonat[141]).

$5(NH_4)_2O . 3V_2O_5 . P_2O_5 . 16WO_3 + 37H_2O$, aus Ammoniummetavanadat und unlöslichem Ammoniumphosphorwolframat. Orangerote, an der Luft veränderliche Oktaëder, leicht löslich in Wasser. Hat vielleicht die Formel $3(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5 . 8WO_3 + 2(NH_4)_2O . V_2O_5 . 8WO_3 . H_2O + 36H_2O$[141]).

$18BaO . 2V_2O_5 . 3P_2O_5 . 60WO_3 + 144H_2O$ aus 20 : 1 : 6 phosphorwolframsaurem Baryt und $VO(OH)_3$; morgenrote Oktaëder, in heissem Wasser zersetzlich; aus der Mutterlauge krystallisieren noch dunkelrote Krystalle. Die Formel lautet vielleicht: $3[12WO_3 . P_2O_5 . 4BaO . 2H_2O] + 2[12WO_3 . V_2O_5 . 3BaO . 3H_2O] + 132H_2O$[141]).

$8K_2O . 4V_2O_5 . 3P_2O_5 . 18WO_3 + 32H_2O$ aus der Lösung von 24 : 1 Natriumphosphorwolframat und $NH_4 . VO_3$ nach Zugabe von KCl. Tieforangeroter Niederschlag, der sich mit heissem Wasser zu einer orangebraunen Substanz zersetzt. Kann betrachtet werden als $2[6WO_3 . 2V_2O_5 . P_2O_5 . 3K_2O] + 6WO_3 . P_2O_5 . 2K_2O . H_2O + 26H_2O$[141]).

$13Ag_2O . 8V_2O_5 . 2P_2O_5 . 33WO_3 + 41H_2O$ wird erhalten durch Umsetzung des Ammoniumsalzes 13 : 8 : 2 : 34 mit Silbernitrat[122]).

$14(NH_4)_2O . 3V_2O_3 . 7V_2O_5 . 2P_2O_5 . 27WO_3 + 66H_2O$ wird dargestellt aus 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumvanadat, 1 g Vanadintrioxyd, 16 g Ammoniumwolframat, 30 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die 5 Stunden lang gekochte Mischung gibt nach dem Eindampfen auf das halbe Volumen grünschwarze Oktaëder, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind. Durch verdünnte Salz- oder Salpetersäure wird die Lösung rot, mit konzentriertem HCl entwickelt sie Chlor, mit konzentrierter HNO_3 Stickstoffdioxyd. $HgNO_3$ fällt gelb, $BaCl_2$ grünlichgrau[122]). Bezüglich der Zusammensetzung dieses Salzes vergl. S. 107.

3. Verbindungen mit Phosphor- und vanadiniger Säure (Phosphorvanadicovanadate).

$7(NH_4)_2O . 18V_2O_5 . VO_2 . 2P_2O_5 + 50H_2O$ krystallisiert aus einer salzsauren Mischung von Ammoniumphosphorvanadat und V_2O_4. In heissem Wasser mit tiefroter Farbe löslich; wird durch $AgNO_3$, $TlNO_3$ und $HgNO_3$ in kalter Lösung sofort in braunen Flocken gefällt, durch $BaCl_2$ entstehen erst nach einiger Zeit orangefarbene Krystalle und braune Flocken. Das Salz hat vielleicht die Formel $6V_2O_5 . VO_2 . 3(NH_4)_2O + 2[6V_2O_5 . P_2O_5 . 2(NH_4)_2O . H_2O] + 48H_2O$.

$4Na_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 5P_2O_5 + 37H_2O$, durch partielle Reduktion von Natriumphosphorvanadat. Unlösliche Blätter.

$5K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 12P_2O_5 + 40H_2O$ krystallisiert in schwarzen körnigen Krystallen, wenn eine heisse Mischung von $K_2O \cdot 2V_2O_5$ mit viel überschüssigem K_3PO_4 mit einer salzsauren Lösung von V_2O_4 versetzt wird. Unlöslich in kaltem, zersetzlich in heissem Wasser.

$7K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 14VO_2 \cdot 12P_2O_5 + 52H_2O$ entsteht durch Zersetzung des vorigen in heisser wässeriger Lösung. Grüne Krystalle.

$7(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 16VO_2 \cdot 14P_2O_5 + 67H_2O$, schwarze Krystalle, sowie

$5(NH_4)_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 11VO_2 \cdot 10P_2O_5 + 41H_2O$, olivengrüne Krystalle, entsprechen den letzterwähnten Kaliumsalzen.

Das Molekül dieser Salze soll der verdoppelten Formel entsprechen [150]).

4. Verbindung mit Phosphor- und Kieselsäure.

$2V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3SiO_2 + 6H_2O$ erhielt Berzelius [6]) in feinen Krystallen bei der Darstellung von Vanadinsäure aus Frischschlacke; ferner durch Einengen der mit HNO_3 angesäuerten Lösung von phosphorsaurem, kieselsaurem und vanadinsaurem Natrium zur Grützkonsistenz und Anrühren mit Wasser. Im Wasser mit gelber Farbe lösliche Schuppen.

5. Verbindungen mit Arsen- und vanadiniger Säure [150]).

Dieselben entstehen bei Zugabe salzsaurer Vanadintetroxydlösung im Ueberschuss, zu einer Mischung von Alkaliarsenat und -vanadat, und krystallisieren in dunkelgrünen Krystallen.

$5(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 12As_2O_5 + 7H_2O$. Der zuerst ausfallende Niederschlag löst sich auf Zugabe von Salzsäure; später krystallisiert dann die Verbindung in schwarzen, wenig löslichen Krystallen. Die Lösung gibt mit $AgNO_3$ und $HgNO_3$ Niederschläge, mit Cu- und Ba-Salzen nicht.

$4(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot 9VO_2 \cdot 9As_2O_5 + 11H_2O$ entsteht durch Zersetzen des vorigen mit heissem Wasser.

Das Molekül dieser Salze entspricht vielleicht der verdoppelten Formel.

6. Antimonvanadicovanadate

sollen gleichfalls existieren.

7. Verbindungen mit Molybdän- und vanadiniger Säure (Vanadicovanadinmolybdate)[150].

$11(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 28MoO_3 + 20H_2O$ entsteht beim Kochen von an der Luft erhitztem Ammoniumbivanadat mit überschüssiger Lösung von 4:16 saurem Ammoniummolybdat. Grünlichgelbe, nach dem Umkrystallisieren körnige Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in heissem ohne Zersetzung löslich; die Lösung reagiert sauer und ist durch SO_2 nicht reduzierbar.

$14BaO \cdot 2V_2O_5 \cdot 3VO_2 \cdot 30MoO_3 + 48H_2O$, aus der Mutterlauge des vorigen mit $BaCl_2$. Sehr kleine, hellgelbe Krystallkörner, sehr schwer löslich in kaltem, zersetzlich in heissem Wasser, liefert beim Kochen mit $AgNO_3$ und $HgNO_3$ krystallisierte Körper.

8. Verbindungen mit Molybdän- und Kieselsäure (Silicovanadinmolybdate)[135].

$3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 11MoO_3 + 27H_2O$. Entsteht neben Ammoniumvanadinmolybdaten durch Verdunstenlassen einer Lösung von 4 Teilen Ammoniumsilicomolybdat und 0,9 Teilen $NH_4 \cdot VO_3$. Grosse, anscheinend monokline, bräunlichrote, verwitternde Krystalle. $D_{18} = 2{,}8074$. 1 g H_2O löst bei 18° 0,38 g des Salzes. D der Lösung 1,29. Gibt keinen Niederschlag mit Ba-, Mg-, Fe-, Mn-, Co-, Ni- und $\overset{II}{Hg}$-Salzen. $BaCl_2$ gibt nach längerem Stehen, $PbNO_3$, $AgNO_3$ und $HgNO_3$ geben sofort einen Niederschlag.

Durch Umkrystallisieren dieses Salzes entstehen, nacheinander krystallisierend, folgende Salze:

$3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9MoO_3 + 20H_2O$, braunrot, $D_{18} = 2{,}8020$. 1 Teil H_2O löst 0,32 Teile bei 18°. D_{18} der Lösung = 1,21. Aus H_2O unzersetzt umkrystallisierbar. Fällungsreaktionen wie bei Salz 3:1:1:11.

$3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10MoO_3 + 21H_2O$, $D_{18} = 2{,}8044$. D_{18} der Lösung = 1,25. Löslichkeit in H_2O: 0,35:1 bei 18°. Verhalten wie das vorige, jedoch nicht unzersetzt umkrystallisierbar.

$3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 15MoO_3 + 24H_2O$, braunrot, $D_{18} = 2{,}8162$. 0,49 Teile löslich in 1 Teil H_2O. D_{18} der Lösung 1,438 bei 18°. Unzersetzt umkrystallisierbar, Fällungsreaktionen wie bei 3:1:1:11.

Die folgenden Salze entstehen durch Umsetzung der entsprechenden Ammonverbindungen mit KCl. Spezifisches Gewicht und Löslichkeit wurden bestimmt.

$(NH_4)_2O.2K_2O.SiO_2.V_2O_5.9MoO_3 + 19H_2O$. Gelbrot, verwitternd.

$(NH_4)_2O.2K_2O.SiO_2.V_2O_5.10MoO_3 + 15H_2O$. Gelbrot.

$(NH_4)_2O.2K_2O.SiO_2.V_2O_5.11MoO_3 + 12H_2O$. Grobkrystallinisch, schnell verwitternd.

$1{,}2(NH_4)_2O.1{,}8K_2O.SiO_2.V_2O_5.15MoO_3 + 14H_2O$. Grobkrystallinisch, gelbrot.

9. Verbindungen mit Molybdän- und Oxalsäure[151]).

$3(NH_4)_2O.V_2O_5.2C_2O_3.6MoO_3 + 9H_2O$ entsteht durch Sättigen einer auf dem siedenden Wasserbade befindlichen Lösung von $(NH_4)_2O.MoO_3.C_2O_3$ mit V_2O_5, und krystallisiert in hellgelben und in orangegelben Krystallen, welche isomere Verbindungen darstellen und mechanisch getrennt werden können. In Wasser leicht löslich.

$5(NH_4)_2O.2V_2O_5.4C_2O_5.11MoO_3 + 22H_2O$ entsteht statt der vorigen Verbindung, wenn in siedender Lösung mit V_2O_5 gesättigt, und die Krystallisation gestört wird. Kanariengelbes, krystallinisches Pulver. Bei langsamer Krystallisation entstehen Hydrate mit 19 oder 16 Mol. H_2O, erstere sind hellgelbe rhombische Krystalle, letztere dunkelgelbe, warzenförmig angeordnete Nadeln.

Ueber die Konstitution dieser Verbindungen vergl. das Original.

10. Verbindungen mit Wolfram- und Arsensäure.

$18(NH_4)_2O.13V_2O_5.2As_2O_5.39WO_3 + 88H_2O$ wird dargestellt durch 5stündiges Kochen von 1 g Ammoniumarsenat, 15 g Ammoniumwolframat, 1 g Ammoniumvanadat und 15 ccm Ammoniak mit 700 ccm Wasser. Nach dem Eindampfen bilden sich kleine, rote Oktaëder von ähnlichen Eigenschaften wie das Salz $13(NH_4)_2O.8V_2O_5.2P_2O_5.34WO_3 + 86H_2O$[122])

$17(NH_4)_2O.4V_2O_3.7V_2O_5.2As_2O_5.32WO_3 + 73H_2O$ entsteht aus 1 g Ammoniumarsenat, 1 g Ammoniumvanadat, 16 g Ammoniumwolframat, 1 g Vanadintrioxyd und 30 ccm Ammoniak bei 5stündigem Kochen mit 700 ccm Wasser. Schwarze Krystalle, deren Lösung von verdünnter Salz- oder Salpetersäure rot gefärbt, von konzentrierten Säuren gefällt wird. $HgNO_3$ und $BaCl_2$ fällen olivengrün[122]). Bezüglich der Unrichtigkeit der Formel vergl. S. 107.

11. Verbindungen mit Wolfram- und vanadiniger Säure (Vanadicovanadinwolframate)[150]).

$6(Na_2O.2V_2O_5.3VO_2.12WO_3 + 43H_2O(?)$ entstand nur einmal beim Kochen und starken Eindampfen einer Lösung von 12 : 5 Natrium-

wolframat mit käuflichem V_2O_5, das wahrscheinlich V_2O_4 enthielt. Orangerote, scheinbar trikline, äusserst lösliche Krystalle. Die Lösung wird durch Bromwasser zu Vanadinwolframsäure oxydiert, Schwermetallsalze geben flockige Niederschläge, $AgNO_3$ eine dunkelrote Krystallfällung. $HgNO_3$ fällt das analoge Kaliumsalz dunkelorangefarben.

$6(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 3VO_2 \cdot 12WO_3 + 12H_2O$(?), orangefarbene, analog entstehende Krystalle. Strychnin fällt die Lösung gelb. — Als Nebenprodukt entsteht beim Eindunsten im Vakuum ein anderer Körper in dunkelroten Oktaëdern.

$6Ag_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 3VO_2 \cdot 12WO_3 + 8H_2O$, aus dem NH_4-Salz mit $AgNO_3$. Bildet nach längerem Stehen schöne, scharlachfarbene Krystalle.

12. Verbindungen mit Wolfram- und Kieselsäure (Silicovanadinwolframate)[152].

I. *Dekasalze:* $3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 21H_2O$ entsteht durch Eindampfen einer Lösung von 10 bis 11 Teilen Ammoniumsilicowolframat und 1 Teil $NH_4 \cdot VO_3$. Dunkelrote, oktaëdrische, unzersetzt umkrystallisierbare Krystalle. $D_{20} = 3{,}428$.

$3Na_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 29H_2O$ entsteht analog aus Ammoniumsilicowolframat und $NaVO_3$ in rotbraunen Oktaëdern. $D_{20} = 3{,}344$.

$3K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 22H_2O$, aus der Mutterlauge der Salze $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18H_2O$ und $6K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3$.

$\frac{1}{2}(NH_4)_2O \cdot \frac{5}{2}K_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 23H_2O$, aus dem NH_4-Salz mit KCl. Unverändert umkrystallisierbar.

$3BaO \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 28H_2O$, durch Umsetzung mit $BaCl_2$. Schwerer löslich als die vorigen. $D_{20} = 3{,}66$.

$(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot BaO \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 25H_2O$ entsteht beim Verdunsten der gemischten Lösungen der einzelnen Salze in prachtvollen regulären Oktaëdern.

II. *Nonosalze:* $3(NH_4)_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9WO_3 + 24H_2O$ entsteht statt des Dekasalzes bei weniger starkem Eindampfen der Lösung. Aehnelt diesem, ist unverändert umkrystallisierbar. $D_{20} = 3{,}396$.

$7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3 + 42H_2O$ entsteht beim Eindampfen einer essigsauren Lösung von 150 g Kaliumsilicowolframat und 30 g KVO_3 in karminroten, monoklinen Krystallen.

$7BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3 + 83H_2O$, aus dem K-Salz mit $BaCl_2$; rotbraun, rhombisch, schwerlöslich.

$6K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3 + 31H_2O$ entsteht beim Umkrystallisieren der vorigen Kaliumverbindung, der es äusserlich ähnelt.

$6BaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3 + 50H_2O$ entspricht in Darstellung und Eigenschaften der vorigen Baryumverbindung.

c) Verbindungen, welche vier saure Komponenten enthalten.

1. Verbindung mit Phosphor-, Wolfram- und arseniger Säure.

$99(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_3 \cdot 66V_2O_5 \cdot 12P_2O_5 \cdot 2As_2O_3 \cdot 191WO_3$ wurde erhalten aus 1g Ammoniumarsenat, 1 g $NH_4 \cdot VO_3$, 1 g V_2O_3, 16 g Ammoniumwolframat, 20 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die 6 Stunden gekochte und dann filtrierte Lösung gab schwarze Oktaëder, deren Lösung von konzentrierter Salzsäure zersetzt, von konzentrierter Salpetersäure sowie einigen Schwermetallsalzen gefällt wird[122]). Bezüglich der Richtigkeit obiger Formel vergl. S. 107.

2. Verbindung mit Phosphor-, Wolfram- und Arsensäure.

$82(NH_4)_2O \cdot 52V_2O_5 \cdot 12P_2O_5 \cdot 3As_2O_5 \cdot 201WO_2$ wurde erhalten aus 1 g Ammoniumphosphat, 1 g Ammoniumarsenat, 2 g Ammoniumvanadat, 16 g Ammoniumwolframat, 20 ccm Ammoniak und 700 ccm Wasser. Die 6 Stunden gekochte und dann filtrierte tiefrote Lösung setzte nach dem Eindampfen auf $^1/_4$ des Volumens dunkelrote Krystalle ab, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in organischem Lösungsmitteln. $HgNO_3$ fällt die Lösung des Salzes orange, $BaCl_2$ in der Wärme gelb; auch konzentrierte Salz- und Salpetersäure geben Niederschläge[122]).

3. Verbindungen mit Phosphor-, Wolfram- und vanadiniger Säure[150]).

Diese Verbindungen können nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. Genauer beschrieben ist nur das Salz:

$18BaO \cdot V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot 60WO_3 + 150H_2O$. Man erhitzt $NH_4 \cdot VO_3$ bis zur Vertreibung des Ammoniaks, und setzt den Rückstand in kleinen Portionen zu einer kochenden Lösung von $20WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6BaO$; aus der grün gewordenen Flüssigkeit krystallisieren beim Einengen tiefgrüne Oktaëder, nebst einem weissen Pulver, das durch Schlämmen oder Waschen mit kaltem Wasser entfernbar ist. Das grüne Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; es wird in der Kälte von Jod und Permanganat nicht, in der Hitze von Brom, Permanganat, sowie von Salpetersäure zu einer tieforangeroten Lösung oxydiert.

C. Schwefelverbindungen.

Vanadinpentasulfid V_2S_5 entsteht[62]) durch 3stündiges Erhitzen von 3 Teilen Vanadintrioxyd mit 1 Teil Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre bei 400°. Nach dem Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt ein schwarzes Pulver vom spez. Gew. 3,0, das, an der Luft erhitzt, zuerst ein schwarzes Oxyd, dann Pentoxyd liefert, während in einer neutralen Atmosphäre Vanadintrisulfid entsteht. Das Pentasulfid wird nur von heisser konzentrierter Salpetersäure allmählich mit gelber Farbe gelöst, auch verdünnte Schwefelsäure löst langsam, konzentrierte rascher. Ammoniak löst nicht, Aetznatron mit gelber Farbe, farbloses Schwefelammonium löst prächtig purpurot, gelbes braunrot, und Kaliumhydrosulfid weinrot.

Zu den Verbindungen des fünfwertigen Vanadins gehören vielleicht auch zwei von Berzelius[6]) beschriebene

Oxysulfide. Dieselben entsprechen jedoch nach Kay keinen bestimmten Formeln.

Oxysulfid I. Man setzt zu der Lösung eines Tetroxydsalzes so lange farbloses Schwefelalkali, bis der entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat (Purpurfarbe), und säuert dann die Lösung an. Das ausfallende braune bis schwarze Oxysulfid ist in Säuren unlöslich; Löslichkeit in Alkalien s. Sulfovanadate[6]).

Oxysulfid II. Man löst Vanadinpentoxyd in Schwefelalkali und fällt mit Säuren. Der Niederschlag, welcher viel freien Schwefel enthält, ist heller als der vorige, trocken aber fast schwarz, sein Pulver leberbraun; Löslichkeit in Alkali s. Sulfovanadate[6]).

Sulfovanadate wurden zuerst von Berzelius[6]) aus (unreinen) Oxysulfiden erhalten. Das Oxysulfid I löst sich in Alkalikarbonat mit schmutzigbrauner, in Aetz- oder Schwefelalkali mit purpurner Farbe auf. Die Erdalkalisalze sind braun und schwer löslich. Das Oxysulfid II löst sich mit rotbrauner Farbe in Alkali. — Durch Schmelzen vanadinhaltiger Materialien mit Kaliumkarbonat und Schwefel erhielt er ein aus wässeriger Lösung als zinnoberrotes Pulver fällbares Kaliumsalz; die zugehörigen Erdalkalisalze sind schwer löslich und können krystallisiert erhalten werden. — Norblad[37]) erhielt durch Schmelzen eines eisenhaltigen Vanadinpräparates mit Soda, Kohle und Schwefel dunkelgrüne, stark glänzende, an der Luft rasch braun werdende Prismen eines wasserlöslichen Sulfosalzes.

Die folgenden, meist von Krüss und Ohnmais[153]) dargestellten

Salze, entsprechen in ihrer Zusammensetzung Ortho- und Pyrovanadaten, in welchen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist.

Ammoniumorthosulfovanadat $(NH_4)_3VS_4$ krystallisiert langsam aus einer längere Zeit mit H_2S behandelten Lösung von $NH_4 . VO_3$ in NH_3 (D 0,898), nachdem zunächst ein brauner Niederschlag ausgefallen ist. Besser wird es durch Versetzen einer Lösung von $Na_4V_2O_7$ oder KVO_3 mit $(NH_4)_2S$ erhalten, in dem es sehr schwer löslich ist. Rhombische, permanganatähnliche Prismen, die sich in der Hitze zersetzen und beim Liegen langsam H_2S verlieren. D = 1,6202. Löst sich in Wasser leicht mit intensiv violetter Farbe; die Lösung zersetzt sich rasch, auf Zusatz von Säure sofort, Alkohol fällt daraus einen kirschroten Niederschlag. Die Erdalkali- und Magnesiumsalze sind leicht löslich, das Calciumsalz besonders intensiv gefärbt; mit Schwermetallsalzen entstehen Niederschläge, die teils Sulfide, teils Vanadinsulfosalze der betreffenden Metalle sind[153]).

Natriumorthooxytrisulfovanadat $Na_3VS_3O + 5H_2O$ entsteht analog dem Kaliumsalz $K_4V_2S_6O + 3H_2O$. Die ersten sich ausscheidenden Anteile sind unrein. Kleine dunkelrotbraune, sehr hygroskopische, an der Luft zersetzliche Krystalle, die beim Erhitzen Wasser verlieren, ohne sich zu verändern. Das Salz ist in Alkohol löslich, die Lösung sehr zersetzlich[153]). — Entsteht ferner wasserfrei durch Zusammenschmelzen von V_2O_5, Na_2CO_3 und S[154]), sowie durch Ueberleiten von H_2S über geschmolzenes Na_3VO_4[155]).

Natriumorthooxymonosulfovanadat $Na_3VSO_3 + 10H_2O$. 3 g $Na_4V_2O_7 + 18H_2O$ werden in 20 ccm Wasser bei Siedehitze bis zum Eintritt einer dunkelorangeroten Färbung mit NaSH versetzt. Alkohol fällt aus der erkalteten Lösung ein rotes Oel, das beim Waschen mit Alkohol strahlig krystallinisch erstarrt. Krystallisiert beim Ueberschichten der Lösung mit Alkohol in orangegelben, feucht schon bei 18° schmelzenden Krusten. D 1,7727. Wird nach dem Austreiben des Krystallwassers selbst bei Rotglut nicht zersetzt, die goldgelbe Lösung zersetzt sich beim Kochen. Es fällen: Baryumsalze grünlichweiss, Manganoxydulsalze grünlichrotbraun, Bleisalze schokoladebraun, Kupfersalze rotbraun[153]).

Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat $(NH_4)_4V_2S_6O$ krystallisiert nach mehrmonatlichem Stehen einer mit H_2S gesättigten Lösung von $NH_4 . VO_3$ in NH_3 (D 0,9512), die sehr langsam mit geringen Mengen Alkohol versetzt wird, ähnlich dem Salze $(NH_4)_3VS_4$, aber etwas dunkler und nicht violett. Verhält sich auch beim Erhitzen ebenso.

D 1,7155. Die kirschrote Lösung zersetzt sich beim Erhitzen und gibt nur mit Schwermetallsalzen Niederschläge [153]).

Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat $K_4V_2S_6O$. Man löst 6 g KVO_3 in 20 ccm KOH (D 1,472) und leitet unter Luftabschluss H_2S ein. Setzt sich nach einigen Tagen aus der fast schwarzen Lösung in permanganatähnlichen Krystallen ab, die beim Erhitzen schmelzen und Schwefel abgeben. D 2,1443. Das Krystallwasser entweicht bei 150°. Die rote Farbe der Lösung ist bei Verdünnung 1 : 200000 noch deutlich. — Aus der Mutterlauge krystallisiert das Salz mit nur $1^1/_2$ Mol. H_2O. D = 2,1195 [153]).

Auch schön krystallisierte Kalium-Ammonium-Mischkrystalle wurden erhalten [153]).

Natriumpyrodioxypentasulfovanadat $Na_4V_2O_2S_5$ entsteht bei 6stündigem Ueberleiten von H_2S über geschmolzenes $Na_4V_2O_7$. Permanganatähnliche, leicht schmelzbare Masse. Verbrennt an der Luft unter Hinterlassung von Natriumvanadit, ist äusserst hygroskopisch. Die purpurne Lösung entfärbt sich bald unter Bildung von $Na_4V_2O_3S_4$ [155]).

Bleipyropentaoxydisulfovanadat $Pb_2V_2O_5S_2$, bildet, nach derselben Methode dargestellt, ein schwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver [155]).

VII. Die Oxydationsprodukte der Verbindungen des fünfwertigen Vanadins.

Versetzt man die angesäuerte Lösung eines Vanadates mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine ziemlich beständige rote Färbung, die durch Alkohol nicht verändert wird. Diese Reaktion ist sehr scharf und kann zum Nachweis des Vanadins dienen [156]). Die Vermutung, dass die rote Farbe der Lösung auf die Gegenwart von Pervanadaten zurückzuführen ist, wurde von Scheuer [114]) durch Isolierung mehrerer Verbindungen von Typus $\overset{I}{M}VO_4$ bestätigt. Noch höhere Oxydationsprodukte erhielten Melikoff und Pissarjewsky [157]), und letzterer [158]) wies sogar durch Bestimmung der Wärmetönung beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Kaliumvanadat nach, dass in wässeriger Lösung Salze vom Typus $\overset{I}{M}VO_5$ zu existieren vermögen: Wärmetönung von 1 Mol. KVO_3 + 1 Mol. H_2O_2 = + 9,024 cal.; von 1 Mol. KVO_3 + 2 Mol. H_2O_2 = + 17,772 cal.

Durch platiniertes Platin werden die Lösungen der Pervanadate katalysiert, da sie nach Pissarjewski[159]) Wasserstoffsuperoxyd in freiem Zustande enthalten. Die Menge desselben lässt sich sogar ermitteln.

Pervanadinsäure HVO_4 wurde in schmutziggelben Krusten durch Verdunsten einer Lösung von Vanadinsäure in Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum erhalten. Die Säure ist wieder mit roter Farbe löslich, und entwickelt bei Zusatz von Salzsäure Sauerstoff und Chlor. Aehnlich verhalten sich auch ihre Salze[114]).

Kaliumpervanadat KVO_4 wurde als leichter, mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten, als eine Lösung von Kaliummetavanadat in schwefelsäurehaltigem Wasserstoffsuperoxyd von ca. 30 bis 33 Volumprozenten H_2O_2 mit Alkohol gefällt wurde[114]). Lösungswärme = — 4,155 cal.[158]). Die Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigte, dass KVO_4 das Salz einer einbasischen Säure ist[160]).

Natriumpervanadat $NaVO_4$ entspricht dem Kaliumsalz, ist aber in trockenem Zustande zersetzlich[114]).

Ammoniumpervanadat $NH_4 . VO_4$ entsteht wie das Kaliumsalz; gelber flockiger Niederschlag.

Lithiumpervanadat $LiVO_4$ gleicht dem Ammoniumsalz.

Baryumpervanadat $Ba(VO_4)_2$ fällt als schwerer, gelber, amorpher Niederschlag, wenn eine Lösung von Ammoniummetavanadat in 33 %igem H_2O_2 mit Baryumchlorid versetzt wird[114]).

Strontiumpervanadat $Sr(VO_4)_2$ wird analog dem Baryumsalz dargestellt; gelber, flockiger Niederschlag, der erst nach einigem Stehen ausfällt.

Calciumpervanadat $Ca(VO_4)_2$, muss durch Alkohol ausgefällt werden; mikrokrystallinisch.

Bleipervanadat $Pb(VO_4)_2$, analog dem Baryumsalz; schwerer amorpher Niederschlag.

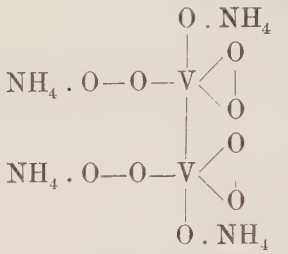
Silberpervanadat $AgVO_4$, gelbbrauner, dicker Niederschlag.

Cadmiumpervanadat $Cd(VO_4)_2$, schön gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag[114]).

Mit Magnesium-, Aluminium-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Kupfersalzen konnte Scheuer[114]) keine Pervanadatniederschläge erhalten.

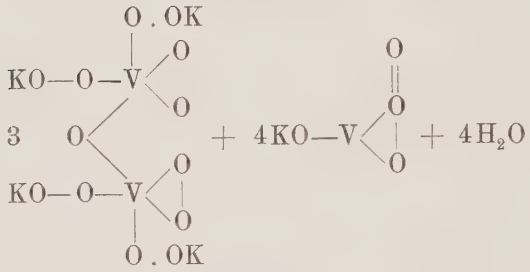
Pyropervanadate nennen Melikoff und Pissarjewsky[157]) eine Gruppe von Salzen, welche durch Einwirkung von Superoxyden auf Pervanadate entstehen. Denselben sollen z. B. folgende Formeln zukommen:

I.



Ammoniumsalz.

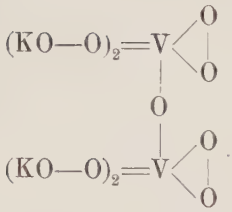
II.

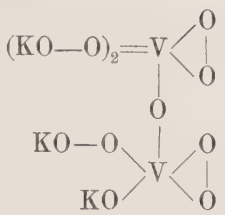


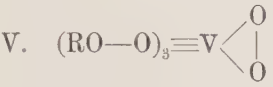
Kaliumsalz.

Kaliumpyropervanadat $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ entsteht, wenn Kaliumpervanadat so lange mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge versetzt wird, bis Gelbfärbung eingetreten ist. Das Salz krystallisiert nach einiger Zeit in gelben Prismen des rhombischen Systems, von denen 0,855 g in 100 g Wasser von 19° löslich sind. Die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff, beim Ansäuern mit verdünnnter Schwefelsäure entsteht Wasserstoffsuperoxyd, konzentrierte Schwefelsäure entwickelt ozonisierten Sauerstoff[157]). Die Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigt, dass das Salz ein Doppelsalz eines vierbasischen Pyroübervanadats mit einem einbasischen Metaübervanadat ist[160]).

$(KOO)_4 \equiv V_2O_5 + 3{,}5H_2O$ (Formel III) entsteht, wenn das vorhergehende Salz in Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge gelöst, und bei 0° mit so viel H_2O_2 versetzt wird, dass die Lösung schmutziggrün wird. Auf Zusatz von ca. 2 Vol. kaltem Alkohol fällt ein amorpher, flockiger, schmutziggrüner Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Verpuffen zersetzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Mit der Zeit verwandelt er sich in wässeriger Lösung unter Sauerstoffentwickelung in das vorige Salz. Versucht man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, so erhält man gelbliche Flocken mit grünlichem Schimmer, welchen annähernd Formel IV zukommt[157]).

III. 

IV. 

V. 

Die Superoxydsalze der Orthopervanadinsäure (Formel V) dürften erst weit unter 0° beständig sein.

Ammoniumpyropervanadat $(NH_4)_4V_2O_{11}$ (Formel II). Ammoniummetavanadat wird in wässerigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und so lange wässeriges Ammoniak zugesetzt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Durch Zusatz von Alkohol erhält man ein gelbes, aus rhombischen Prismen bestehendes Pulver, das in trockenem Zustande nicht nach Ammoniak riecht, mit der Zeit Sauerstoff verliert, jedoch einige Stunden unverändert haltbar ist. Gegen Schwefelsäure verhält es sich wie das Kaliumsalz; die wässerige Lösung riecht nach Ammoniak [157]).

Durch Oxydation von $2KFl.VOFl_3$ und $3NH_4Fl.VOFl_3$ mit 4 Mol. Wasserstoffsuperoxyd erhielten Melikoff und Kasanezky [161]) Gemische verschiedener Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats, in welchen das Verhältnis aktiver O : Fl : K[NH_4] : V = 4 : 4 : 4 : 3 war. Durch weitere Oxydation entstanden inhomogene Gemische, in welchen der Fluorgehalt geringer wurde. Schliesslich entstanden die einheitlichen Salze:

$K_9HV_6Fl_2O_{32} + 4H_2O$ oder $K_9HV_6Fl_2O_{31} + 3H_2O$, gelb, krystallinisch, noch weiter oxydierbar.

$(NH_4)_5V_4FlO_{21} + 3H_2O$, orangefarbene, mikrokrystallinische rhombische Tafeln. Die für diese Verbindungen aufgestellten Konstitutionsformeln sind sehr kompliziert und ihre Richtigkeit daher nicht sehr wahrscheinlich [161]).

VIII. Die quantitative Bestimmung des Vanadins[162]).

Die alte von Berzelius[6]) angegebene und früher vielfach benutzte Methode zur Bestimmung des Vanadins als Ammoniumvanadat besitzt heutigen Tages kaum mehr als historischen Wert. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des vanadinsauren Ammons in konzentrierter Salmiaklösung, besonders bei Gegenwart von Alkohol, ist aber weder sehr genau noch sehr bequem. Wichtiger ist die schon von Sefström[4]) benutzte, von Roscoe[7c]) ausgearbeitete Bestimmung des Vanadins mit Hilfe des Bleivanadats: die Vanadinsäure wird aus schwach essigsaurer Lösung mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelsäurezusatz als Sulfat abgeschieden. Das die Vanadinsäure enthaltende Filtrat wird eingedampft, geglüht und gewogen. Die Methode wurde von Holverscheit[163]) vervollkommnet; derselbe gibt ferner eine Methode an, das Blei als Sulfid zu fällen.

Nach Norblad[37]) fällt man Vanadin aus der mit schwefliger Säure reduzierten Lösung mittels frisch bereiteten Schwefelammoniums als V_2S_4. Eine ähnliche Methode empfiehlt Bettendorff[164]).

Mehrfach ist auch die Fällung der Vanadinsäure als Baryumvanadat empfohlen worden[41])[170]). Nach Carnot[165]) enthält dieser Niederschlag 37,372 % V_2O_5; Holverscheit[163]) fand dagegen, dass er wechselnde Zusammensetzung besitzt.

Genaue und schnelle Resultate erhält man nach Holverscheit[163]) durch Fällung der Vanadinsäure mit $HgNO_3 + NH_3$; diese Methode ist von Radau[98]) benützt worden, trotzdem frühere Autoren keine günstigen Resultate damit erzielen konnten. Die schwach salpetersaure Lösung wird bei 30 bis 40° so lange mit Mercuronitrat unter tüchtigem Umrühren versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, schliesslich mit Ammoniak alkalisch gemacht und abfiltriert.

Methoden zur Fällung der Vanadinsäure als Manganvanadat sowie als vanadinsaures Uranoxyd hat Carnot[165]) angegeben; letztere Methode ist auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Kupfer, Zink und Mangan verwendbar, nicht dagegen bei Gegenwart von Phosphor-, Arsen-, Molybdän- und Wolframsäure.

Bei Gegenwart dieser Säuren kann man nach Rosenheim und Friedheim das Vanadin bestimmen, wenn man in schwefelsaurer Lösung mittels Oxalsäure zu V_2O_4 reduziert und die dabei entweichende

Kohlensäure zur Wägung bringt. In derselben Probe lässt sich dann nach Ausfällung der Phosphor-, Wolfram- und Molybdänsäure mit Quecksilbernitrat auch die Basis bestimmen.

Smith und Hibbs[82]) bestimmten die Vanadinsäure im Natriumvanadat durch Erhitzen im Salzsäurestrom, worin sich dieselbe vollständig verflüchtigt und reines Natriumchlorid hinterlässt.

Maillard[166]) benützte die intensive Rotfärbung, welche beim Versetzen einer sauren Vanadatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd eintritt, zur Bestimmung der Vanadinsäure unter Hinzuziehung einer Typlösung.

Witz und Osmond[17]) ermittelten minimale Mengen von Vanadinsalzen nach der Stärke der durch dieselben hervorgerufenen Bildung von Anilinschwarz. Nach dieser Methode kann man noch 0,000001 mg Vanadin in 1 Liter Wasser nachweisen. —

Am vorteilhaftesten bedient man sich zur Bestimmung des Vanadins massanalytischer Methoden. Schon Czudnowicz[44]) führte die Bestimmung der Vanadinsäure in der Weise aus, dass er die mit Schwefelwasserstoff oder mit Zink und Schwefelsäure zur Tetroxydstufe reduzierte Substanz mit Kaliumpermanganat auf rot titrierte. Roscoe empfiehlt als Reduktionsmittel schweflige Säure; nach Manasse[92]) versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Vanadates mit schwefliger Säure, kocht den Ueberschuss der letzteren weg, indem man zuletzt einen Kohlensäurestrom durch die Lösung leitet, verdünnt stark mit Wasser und titriert mit $KMnO_4$. Nach Browning[167]) reduziert man mit Wein-, Oxal- oder Citronensäure, macht mit $NaHCO_3$ alkalisch, fügt ein abgemessenes Quantum Jodlösung hinzu und titriert mit arseniger Säure zurück. Bei Gegenwart von Molybdänsäure ist die Reduktion in der Kälte durch eintägiges Stehenlassen auszuführen.

Lindemann[168]) titriert die Vanadinsäure mit einer Lösung von Mohrschem Salz, bis sich in einer Probe der Vanadinlösung beim Zusatz von Ferricyankalium Ferrosalz erkennen lässt. Nach French[169]) kann man auch nach Zusatz überschüssigen Ferrosalzes mit Kaliumbichromat zurücktitrieren.

Empfehlenswert ist die bereits von Czudnowicz[41]) sowie von Gibbs[121]) angebahnte, von Holverscheit[163]) vervollkommnete Methode der jodometrischen Vanadinbestimmung: Das Vanadat wird mit starker Salzsäure und Bromkalium einige Minuten zum Sieden erhitzt, das entweichende Brom in Jodkaliumlösung aufgefangen und darin das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Trennung des Vanadins von anderen Elementen.

Von den Alkalien trennt Roscoe[7c]) das Vanadin durch Ausfällen mit neutralem Bleiacetat aus neutraler Lösung. Norblad[37]) fällt dasselbe aus der schwefelsauren Lösung nach Reduktion mit SO_2 mittels Schwefelammonium aus. Carnot[165]) benutzt zur Abscheidung Chlorbaryum oder Uransalze, während Radau[98]) als Fällungsmittel Mercuronitrat anwendet.

Zur Trennung von den Erdalkalien haben Berzelius[6]) und Rose[170]) umständliche Methoden angegeben. Holverscheit[163]) löste Baryumvanadat in Salzsäure und fällte aus dieser Lösung das Baryum mit H_2SO_4 in der Siedehitze. v. Hauer[113]) reduzierte Strontiumvanadat mit Oxalsäure, und fällte dann gleichfalls mit Schwefelsäure. Derselbe[171]) bestimmte Erdalkali in Vanadaten als Karbonat durch Zusammenschmelzen mit Kaliumkarbonat und Ausziehen mit Wasser. Die Methode wurde von Manasse[92]) modifiziert. Calcium wird als Oxalat bestimmt.

Magnesium kann nach verschiedenen Methoden als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt werden[172]).

Carnot trennt das Vanadin auch von den Erdalkalien durch Uransalze[165]).

Aluminium lässt sich neben Vanadin nach einem sehr komplizierten Verfahren von Bettendorff[164]) bestimmen, Eisen ist durch wiederholte Fällung mit Ammoniak, Ammoniumacetat und Ammoniumsulfhydrat vom Vanadin trennbar[165]), geringe Mengen Vanadin neben Eisen bestimmt v. Klecki[162]) kolorimetrisch. Derselbe trennt von Chrom durch Fällen des Vanadins mit Uransalzen in ganz schwach essigsaurer Lösung[152]), auch kann man Vanadin neben Chrom durch Reduktion mit SO_2 und Titration mit $KMnO_4$ bestimmen, unter Verwendung einer Vergleichs-Chromlösung mit gleichem Chromgehalt wie die zu titrierende (Hillebrand)[173]). Zink und Mangan werden von Czudnowicz[44]) nach Reduktion des Vanadates durch Digestion mit Sodalösung ausgefällt, Radau[98]) erhielt jedoch nur beim Schmelzen mit Soda gute Resultate, Carnot[165]) trennt mittels Uransalzen. Kobalt und Nickel wird gleichfalls durch Aufschliessen mit Natriumkaliumkarbonat bestimmt. Thallium bestimmt Carnelly[100]) nach Reduktion des Vanadates mit Jodkalium; zur Trennung von Gallium hat Lecoq de Boisbaudran[174]) eine Methode angegeben. Kupfer, Cadmium und Blei trennt Carnot[165]) mittels Uransalzen, Radau[98])

durch Schmelzen mit Alkalikarbonat; andere Methoden vergl. Halberstadt, Holverscheit[163]) und Claassen[41]).

Die Trennung des Vanadins von Molybdän-, Wolfram-, Phosphor- und Arsensäure hat nach Auffindung der komplexen Vanadinverbindungen besondere Wichtigkeit erlangt.

Bestimmung neben Molybdän: Gibbs führt die Vanadinverbindung zuerst mit Salpetersäure in die Pentoxydstufe über und bestimmt dann das Vanadin nach Berzelius[6]) als Ammoniumvanadat. Diese Methode wird von Milch[138]) sowie von Liebert[139]) angegriffen. Eine zweite Methode von Gibbs[141]), welche sich auf die Flüchtigkeit der Molybdänsäure bei hoher Temperatur gründet, liefert nach diesen Autoren gleichfalls falsche Resultate. Anwendbar dagegen ist die obige jodometrische Bestimmung nach Holverscheit[163]). Milch[138]) reduziert die Vanadinmolybdänverbindung mit Methylalkohol und fällt das Vanadin unter Druck mit Schwefelwasserstoff; Carnot[165]) bestimmt das Vanadin als Manganvanadat. Friedheim und Euler[175]) ermitteln Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander, indem sie die erstere zunächst nach Holverscheit[163]) durch Destillation mit KBr und HCl bestimmen und dann die blaue Lösung mit Jodkalium und sirupöser Phosphorsäure weiterdestillieren, wodurch V_2O_4 zu V_2O_3 und MoO_3 zu Mo_2O_5 reduziert wird.

Bestimmung neben Wolfram: In nicht komplexen Verbindungen bestimmt Gibbs das Vanadin als Ammoniumvanadat. Auch in komplexen Verbindungen soll dies auf einem Umweg möglich sein. Rosenheim erzielte jedoch nach dieser Methode schlechte Resultate, ebenso wie nach der auf jodometrischer Grundlage beruhenden[76]). Seinen Angaben zufolge kann man aber die Lösung mit H_2S oder SO_2 reduzieren und mit $KMnO_4$ titrieren. Nach Friedheim[177]) lässt sich Vanadinsäure von Wolframsäure direkt in folgender Weise trennen: Man digeriert die konzentrierte Lösung der Substanz auf dem Wasserbade mit Mercuronitrat, sodann mit Quecksilberoxyd, filtriert nach dem Erkalten ab, behandelt den Niederschlag mit rauchender Salzsäure und fällt aus der entstehenden Lösung die Wolframsäure mit Wasser aus, die Abscheidung der Wolframsäure ist erst nach 24stündigem Stehen beendet. Aus dem Filtrat wird das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Vanadin nach Oxydation mit Salpetersäure als Vanadinsäure bestimmt.

Bestimmung neben Phosphor- und Arsensäure: Risdale[168]) bestimmt V_2O_5 neben Phosphorsäure durch Reduktion der Vanadinsäure mit Ferrosulfat. Carnot[165]) fällt Phosphor- und Arsen-

säure als Strontiumsalze aus. Gibbs[121]) bestimmt auch hier die Vanadinsäure als Ammoniumsalz. Holverscheit[163]) wendet die jodometrische Methode an. Nach Friedheim und Michaëlis[138]) destilliert man das Gemisch von Vanadin- und Arsensäure mehrfach mit verdünnter methylalkoholischer Salzsäure, wobei sich nur die Arsensäure verflüchtigt.

Kieselsäure kann man nach Berzelius[6]) nur mittels Fluorwasserstoffsäure vom Vanadin trennen. Zur Bestimmung geringer Mengen von Vanadin in Silicaten haben Roussel[179]), sowie l'Hôte[180]) Methoden angegeben.

IX. Nachtrag.

Im Gegensatz zu früheren Angaben (vergl. S. 84) soll nach Suzuki[184]) bereits eine Beigabe von 0,1 ‰ Vanadinsulfat genügen, um Gerstenpflanzen stark zu schädigen, während eine solche von 0,01 ‰ zwar nicht mehr schädigend, aber auch nicht anregend wirkt.

Metallisches Vanadin stellt Gin[185]) auf elektrischem Wege in folgender Weise dar: V_2O_5 wird durch Glühen mit Kohle zu V_2O_3 reduziert, dies ähnlich wie Bogenlichtkohle mit Retortenkohle und Harz zu Stäben geformt, die als Anode dienen, während die Kathode aus Stahl besteht. Der Flammenbogen geht durch ein Bad von $FeFl_3$ und $CaFl_2$. Das entstehende Fluor bildet aus der Anode VFl_3, welches sich mit der Kathode zu Vanadinmetall und Eisenfluorid umsetzt.

Vanadinlegierungen können allgemein erzeugt werden[185]), wenn in dem Verfahren von Gin zur Darstellung metallischen Vanadins die Stahlkathode durch andere Metalle ersetzt wird.

Vanadinocyankalium $K_4V(CN)_6 + 3H_2O$ erhielt Petersen[186]) durch Reduktion einer essigsauren Lösung von $V(OH)_3$ mittels Kaliumamalgam, Vermischen mit einer Lösung von KCN und Fällen mit Alkohol. Braungelbe, prismatische, anscheinend tetragonale Krystalle, sehr leicht oxydierbar, wenig löslich in Weingeist, leicht in Wasser mit brauner Farbe.

$VCl_3 . 2C_6H_6$ entsteht[187]) beim Kochen von 15 g Vanadintetrachlorid mit 25 g Benzol neben Chlorbenzolen als dunkelmalvenfarbiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht verliert und sich bei 100° vollständig unter Abgabe des Benzols zersetzt. Der Körper löst sich unter Wärmeentwickelung mit blauer Farbe in

Aether; beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung im Exsikkator hinterbleiben blaue, tafelförmige Krystalle, deren Analyse wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit an der Luft nicht möglich war.

Vanadinantimonbromid $SbBr_3 . VBr_4 . 7H_2O$ erhielten Weinland und Feige[188]) durch Eindunsten einer Lösung von 1 Mol. $SbBr_3$ und 1 Mol. V_2O_5 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, die viel freies Brom enthielt. Schwarze, flache, zugespitzte hygroskopische Prismen, die sich mit Wasser unter Abscheidung von antimoniger und Antimonsäure zersetzen.

VCl_4 lässt sich als Chlorüberträger bei der Chlorierung von Benzol, nicht bei der von Nitrobenzol benutzen. Als Kondensationsmittel ist das Tetrachlorid nicht brauchbar.

Die Hypovanadate werden nach Koppel und Goldmann[189]) vorteilhaft durch Einfliessenlassen einer verdünnten heissen Vanadyllösung in nur etwa 10%iges Alkali dargestellt. Sie erhielten das Na-, K- und Ba-Salz mit nur 4 Mol. H_2O (vergl. S. 115), das Silbersalz Brierleys halten sie für ein unreines Produkt.

Ueber die verschiedenen Hydrate des Vanadylsulfats $V_2O_2(SO_4)_2$ berichten Koppel und Behrend[190]). Dieselben fanden, dass $VOSO_4$ immer dann entsteht, wenn V_2O_5 bei Gegenwart von weniger als 3 Mol. H_2SO_4 reduziert wird, und dass bei 260°, nicht beim „Kochpunkt“ (Gerland), der Schwefelsäure das wasserfreie Salz am besten erhalten wird.

Durch Trocknen des Pentahydrates von $(VO_2)H_2 . (SO_4)_3$ bei 175°, oder durch Eindampfen bei dieser Temperatur, erhielten Koppel und Behrend ein Hydrat mit 0,5 Mol. Wasser als sandig grünblaue, sehr langsam in Wasser lösliche, mikroskopische viereckige Tafeln. Bei 200° erhielten sie den Körper wasserfrei.

Sie fanden im allgemeinen, dass, wenn man V_2O_5 in mehr als 3 Mol. H_2SO_4 löst, dann reduziert und eindampft, bei Wasserbadtemperatur ein Salz mit 5 Mol. H_2O, bei 125° ein Trihydrat, bei 150° ein Di-, bei 175° ein Semihydrat und bei 200° der wasserfreie Körper entsteht.

Vanadinsulfite[190]).

Zinkvanadylsulfit $ZnO . 2SO_2 . 3VO_2$ (blaues) wird erhalten, wenn eine wässerig schwefligsaure Lösung von Vanadylsulfit mit Zinksulfit versetzt und über H_2SO_4 verdunstet wird. Rechteckige, dunkelblaue, mikroskopische Tafeln, in Wasser löslich, nicht umkrystallisierbar.

Magnesiumvanadylsulfit wurde wie das Zinksalz dargestellt.

Vanadylsulfit $H_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + 3{,}5H_2O$; die zu den Vanadylsulfitsalzen gehörige freie Säure wurde in mikroskopischen tiefblauen viereckigen Tafeln erhalten, als eine Lösung von Baryummetavanadat mit SO_2 reduziert, das ausgefallene $BaSO_4$ abfiltriert und das Filtrat unter fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure auf dem Wasserbade eingedampft wurde; in Wasser unzersetzt löslich, in trockenem Zustande zersetzlich.

Mischsalze des Vanadylsulfats[190]).

I. Typus: $R_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 + xH_2O$ entsteht allgemein, wenn eine Lösung von Alkalimetallvanadat in verdünnter Schwefelsäure mit schwefliger Säure reduziert, dann mit 2 bis 3 Mol. Alkalisulfat versetzt und zuerst auf dem Wasserbade, dann bei höherer Temperatur verdampft wird.

Ammoniumsulfat-Divanadylsulfat $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot H_2O$. Hellblaue, gut ausgebildete, mikroskopische Tafeln von quadratischem Umriss. An trockener Luft beständig, sehr langsam, aber reichlich in Wasser löslich, aus schwefelsaurer Lösung, nicht aus Wasser bei 100° umkrystallisierbar. Wird bei 175° wasserfrei.

Natriumsulfat-Divanadylsulfat $Na_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 + 2{,}5H_2O$ und

Kaliumsulfat-Divanadylsulfat $K_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ entsprechen ganz dem Ammoniumsalz.

II. Typus: $R_2SO_4 \cdot VOSO_4 + xH_2O$ entsteht, wenn die neutrale Lösung der obigen Salze mit Alkohol gefällt wird, das ausfallende blaue Oel von einem gleichzeitig entstehenden Niederschlag getrennt und mit immer erneutem Alkohol 8 Tage lang geschüttelt wird. Das Oel geht dabei in ein dunkelblaues Krystallpulver über.

Ammoniumvanadylsulfat $(NH_4)_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot 3{,}5H_2O$ krystallisiert in mikroskopischen, dunkelblauen Nadeln, leicht löslich in Wasser, nicht umkrystallisierbar; wird bei 175° wasserfrei und etwas heller.

Natriumvanadylsulfat $Na_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot 4H_2O$, mikroskopische Tafeln oder Nadeln, ganz analog dem Ammoniumsalz.

Kaliumvanadylsulfat $K_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot 3H_2O$, analog dem Ammoniumsalz, mikroskopische Nadeln, oder sehr lange schmale Tafeln.

Vanadyloxalate[189]).

Nach Koppel und Goldmann wird V_2O_5 von einer konzentrierten Oxalsäurelösung nach folgender Gleichung gelöst:

$$V_2O_5 + 3C_2O_4H_2 = 2VO \cdot C_2O_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

Ammoniumdivanadyloxalat $(NH_4)_2C_2O_4 . 2VOC_2O_4 + 6H_2O$. Aus einer Lösung von 2 Mol. NH_4VO_3 und 4 Mol. $C_2O_4H_2$ fällt auf Zusatz von Aceton ein dunkelgrünes Oel, das bei längerem Stehen in der Kälte, besser durch Impfung vollständig krystallisiert. Auch wenn man die wässerige Lösung konzentriert und dann impft, erhält man blaue, sehr harte schalige Aggregate; schliesslich erhält man das Salz durch Absättigen einer konzentrierten Oxalsäurelösung mit NH_4VO_3. Grünlichblau, leicht löslich, umkrystallisierbar.

Ammoniumvanadyloxalat $(NH_4)_2C_2O_4 . VOC_2O_4 . 2H_2O$ wird am besten erhalten aus Lösungen von 2 Mol. $NH_4 . VO_3$, 4 Mol. $C_2O_4H_2$ und $^1/_2$ Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$. Mehrere Millimeter lange, rein blaue, länglich sechsseitige monokline Tafeln.

Kaliumdivanadyloxalat $K_2C_2O_4 . 2VOC_2O_4 . 4H_2O$ aus der eingeengten Lösung von Mol. V_2O_5, 2 Mol. $C_2O_4H_2$ und 2 oder mehr Mol. $KHC_2O_4H_2$; rein blau, luftbeständig, leicht löslich, umkrystallisierbar.

Natriumdivanadyloxalat $Na_2C_2O_4 . 2VOC_2O_4 . 8{,}5H_2O$ entsteht analog. Dunkelblaue, harte, kugelige Aggregate, scheinbar aus radial angeordneten Nadeln bestehend; luftbeständig, umkrystallisierbar.

Vanadylrhodanide[189]).

Ammoniumvanadylrhodanid $(NH_4)_2VO(CNS)_4 . 5H_2O$. Ammoniummetavanadat wird in möglichst wenig H_2SO_4 gelöst, mit SO_2 reduziert, der Ueberschuss der letzteren verdampft, und dann die stark konzentrierte, mit NH_3 genau neutralisierte Lösung in der Kälte mit festem Rhodanammonium versetzt. Alsdann wird mit Aethylacetat tüchtig ausgeschüttelt, welches nach dem Abheben und Verdunsten in der Kälte das Ammonvanadylrhodanid als rhombische, tiefblaue Krystalle hinterlässt. Schmelzp. 58°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Amylalkohol und Aethylacetat, aus den beiden letzteren umkrystallisierbar.

Kaliumvanadylrhodanid $K_2VO(CNS)_4 . 5H_2O$ erhält man analog als centimeterlange, rhombische Prismen, isomorph mit dem Ammoniumsalz, dem es auch in seinem Verhalten ähnelt. Verliert an der Luft seinen Glanz. Ein Natriumsalz konnte nicht erhalten werden.

Die elektrische Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung von $VOCl_3$ bleibt nach Agafonoff[191]) nicht konstant, sondern verändert sich etwas. Ebenso auch beim Erhitzen einer $VOCl_3$-Lösung.

Ueber die Existenz von Polyvanadinsäuren, z. B. $H_2V_4O_{11}$ oder $H_2V_6O_{16}$ in Lösung berichtet Pissarjewsky[192]). Er fand

nämlich, dass auf die Pentoxydstufe reduzierte Pervanadinsäure häufig nur die Hälfte oder ein Drittel der der Formel HVO_3 entsprechenden Menge $^1/_{10}$ n. NaOH zur Neutralisation verbraucht.

Düllberg[193]) ist es gelungen, Lösungen von Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, darzustellen, indem er 3%iges Wasserstoffsuperoxyd 24 Stunden lang auf überschüssiges V_2O_5 einwirken liess. Die gelbe Lösung ist indes sehr unbeständig und scheidet leicht rote Vanadinsäure ab. Leitfähigkeit und Neutralisationskurve zeigen, dass wirklich eine vierbasische Säure vorliegt, von der zwei Wasserstoffatome vollständig, ein drittes teilweise dissoziiert ist. Von dieser Hexavanadinsäure leiten sich nach Düllberg die kondensierten Vanadate ab, so kommt z. B. dem Natriumtetravanadat nicht die Formel $Na_2V_4O_{11}$, sondern $Na_3HV_6O_{17}$ zu.

Düllberg hat ferner durch Untersuchung der Leitfähigkeiten und der Neutralisationskurven der Natriumvanadate festgestellt, dass:

Orthovanadat in Lösung gespalten ist in Pyrovanadat und Metallhydroxyd;

Pyrovanadat als solches in Lösung vorhanden ist;

Metavanadat das dreifache Molekül besitzt, und

Saure Vanadate sich von einer kondensierten Hexavanadinsäure ableiten, derart, dass $Na_2V_4O_{11} + xH_2O$ aufzufassen ist als $Na_3HV_6O_{17}$, d. h. als tertiäres Hexavanadat, $Na_2V_6O_{16} + xH_2O$ als $Na_2H_2V_6O_{17}$, d. h. als sekundäres Hexavanadat u. s. w. Quaternäres Hexavanadat, $Na_4V_6O_{17}$, zerfällt in Lösung in $Na_3HV_6O_{17}$ und NaOH.

Analytisches.

Analyse von Vanadinlegierungen: Blair[196]) löst die Vanadinlegierung in HNO_3, führt die entstandenen Nitrate durch Glühen in Oxyde über und schmilzt diese mit Salpeter und Soda. Aus der in Wasser aufgenommenen Schmelze wird dann zuerst Aluminium abgeschieden, worauf Vanadin, Chrom und Wolfram als Quecksilbersalze gefällt werden. Diese Salze werden verglüht, erneut mit Alkalikarbonat geschmolzen und das Vanadin aus der gelösten Schmelze als NH_4VO_3 ausgefällt und als V_2O_5 gewogen.

Arnold[197]) bewirkt den Aufschluss der Legierung mittels Natriumsuperoxyd und verfährt dann ähnlich wie Blair.

Nicolardot[198]) löst aus durch Salzsäure leicht angreifbaren Legierungen die fremden Metalle mittels HCl (D 1,17) heraus, entfernt aus dem zurückbleibenden metallischen Vanadin die Kieselsäure mittels HFl, und wägt das V als V_2O_5, erhältlich durch Erhitzen auf 350°. Diese Methode ist nach Campagne[199]) mit zahlreichen Fehlerquellen

behaftet. Durch HCl schwer angreifbare Legierungen werden in HNO_3 gelöst, elektrolytisch von Cu befreit, dann durch H_2S und NH_3 Aluminium und Eisen ausgefällt, worauf schliesslich die Lösung zur Trockne gedampft und das entstandene Sulfovanadat bei 350° in V_2O_5 übergeführt wird.

Campagne[199]) löst die Legierung in HNO_3, verglüht die Nitrate zu Oxyden, nimmt diese in konzentrierter HCl auf und erhitzt die so erhaltene Lösung, wobei $VOCl_3$ zu $VOCl_2$ reduziert wird. Die Hauptmenge des Eisenchlorids wird dann durch Aether ausgeschüttelt, der Rest der Chloride in Sulfate übergeführt, und das Divanadylsulfat mit $KMnO_4$ titriert. Die Anwesenheit von Nickel oder Chrom ist für dies Verfahren ungünstig.

Gooch und Gilbert[200]) reduzieren für die Titration mit Permanganat die schwach schwefelsaure Vanadatlösung in einem besonderen Apparate mit Zink. Da die Reduktion hierbei zu weit führt, so muss nachher mittels eines Luftstromes, besser mittels Silbersulfat zur Tetroxydstufe reoxydiert werden.

X. Litteratur.

[1]) Del Rio, Annales de ciencias naturales de Madrid, 1804. [2]) A. v. Humboldt, Gilb. Ann. **71**, 7. [3]) Collet Descotils, Ann. Chim. [1] **53**, 260. [4]) Sefström, Pogg. Ann. **21**, 43. [5]) Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 49. [6]) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1. [7]) Roscoe, Phil. Trans. [a]) **158** I, 1; [b]) **159** II, 689; [c]) **160** II, 317. Liebigs Ann. Suppl. [a]) **6**, 77; [b]) **7**, 70; [c]) **8**, 95. [8]) Rammelsberg, Pogg. Ann. **98**, 246. [9]) Schabus, Pogg. Ann. **100**, 297. [10]) Piccini und Marino, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 71. [11]) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 1183. [11a]) Gautier, L'année scientif. et industr. **64**, 131. [12]) Guyard, Bull. Soc. Chim. [2] **25**, 58 u. 351. [13]) Witz und Osmond, Ber. **15**, 1462. [14]) D.R.P. Nr. 128616. [15]) Tobin, Apoth.-Ztg. **14**, 661. [16]) Zeitschr. angew. Chemie 1899, 219. [17]) Witz und Osmond, Bull. Soc. Chim. [2] **45**, 309. [18]) Gerland, Ber. **9**, 869. [19]) Hofmann und Küspert, Ber. **31**, 64. [20]) v. Knorre und Arndt, Ber. **33**, 38. [21]) Böttger, Jahresb. des Phys. Ver. Frankfurt a. M. 1871, 1872, 18; Chem. Zentr. 1873, 514. [22]) Stolba, Berg.-Hüttenm. Ztg. **55**, 325; Giles, Chem. News **76**, 137. [23]) Wöhler, Liebigs Ann. **41**, 345; **102**, 383. [24]) Hes, Engin. Mining Journ. **33**, 236. [25]) Hillebrand, Journ. Am. Science, Silliman [4] **6**, 209. [26]) Demarçay, Compt. rend. **130**, 91; Ricciardi, Att. dell' Acad. in Catania 1883. [27]) Kyll, Chem. News **28**, 10, 92; Mourlot, Compt. rend. **117**, 546. [28]) Rammelsberg und Schöne, Ber. d. Berl. Akad. 1864, 681; Baumgarten, Diss. Göttingen 1865. [29]) Donath, Dingl. Polyt. Journ. **240**, 318. [30]) Müller, Liebigs Ann. **86**, 127; Phipson, Compt. rend. **57**, 152. [31]) Blum, Stahl und Eisen **20**, 393. [32]) Witz und Osmond, Compt.

rend. **95**, 42. [33]) Vogt, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1899, 274. [34]) L'Hôte, Compt. rend. **101**, 1151. [35]) Šafařik, Ber. der Wiener Akad. **33**, 3. [36]) Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861, 151, 168. [37]) Norblad, Upsala Univers. Årsskr. 1873. [38]) Petersen, Journ. prakt. Chem. **40**, 44, 194, 271. [39]) Fritzsche, Liebigs Ann. **78**, 338. [40]) St. Claire-Deville, Compt. rend. **49**, 210. [41]) Claassen, Am. Chem. Journ. **7**, 349. [42]) Pope, Berg.-Hüttenm. Ztg. **58**, 556. [43]) Böttger, Journ. prakt. Chem. **90**, 33. [44]) Czudnowicz, Pogg. Ann. **120**, 17. [45]) Johnston, N. Edinb. Journ. of scienc. **5**, 166, 318. [46]) Gisecke, Arch. d. Pharm., Februar 1851; Journ. prakt. Chem. **55**, 445. [47]) Patera, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1856, Nr. 31; Dingl. polyt. Journ. **141**, 375. [48]) v. Hauer, Ber. der Wiener Akad. **39**, 449. [49]) Šafařik, Liebigs Ann. **59**, 97. [50]) Cowper-Coles, Chem. News **79**, 147. [51]) Matignon und Monnet, Compt. rend. **134**, 542. [52]) Thalén, Ann. Chim. Phys. [4] **18**, 243. [53]) Lockyer, Phil. Trans. **173**, 561. [54]) Rowland und Harrison, Astro-phys. Journ. **7**, 273. [55]) Hasselberg, Svensk. Vetensk. Akad. Handl. **32**, Nr. 2. [56]) Lockyer und Baxandall, Proc. Royal Soc. Lond. **68**, 189. [57]) Moissan, Compt. rend. **122**, 1297. [58]) Moissan, Compt. rend. **116**, 1222. [59]) Moissan und Holt, Compt. rend. **135**, 78, 493. [60]) Uhrlaub, Pogg. Ann. **53**, 134. [61]) Piccini, Zeitschr. anorg. Chemie **32**, 55. [62]) Kay, Journ. Chem. Soc. **37**, 728. [63]) Šafařik, Ber. der Wiener Akad. **47**, 246. [64]) Ditte, Compt. rend. **101**, 1487. [65]) Ditte, Compt. rend. **103**, 55. [66]) Read, Journ. Chem. Soc. **65**, 313. [67]) Brierley, Journ. Chem. Soc. **119**, 30. [68]) Locke und Edwards, Am. Chem. Journ. **20**, 594. [69]) Halberstadt, Ber. **15**, 1619. [70]) Piccini und Brizzi, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 394. [71]) Piccini und Giorgis, Atti dei Linc. 1888, 590; Gazz. Chim. Ital. **22**, 1. [72]) Cioci, Zeitschrift anorg. Chem. **19**, 308. [73]) Piccini, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 106; **13**, 441. [74]) Smith und Exner, Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 573. [75]) Crow, Journ. Chem. Soc. **30**, 453. [76]) Brauner, Monatsh. f. Chem. **3**, 58. [77]) Ditte, Compt. rend. **102**, 1310. [78]) Weinland und Feige, Ber. **36**, 260. [79]) Buff und Wöhler, Liebigs Ann. **110**, 277. [80]) Koppel und Behrendt, Ber. **34**, 3929. [81]) Ephraim, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 66. [82]) Smith und Hibbs, Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 41. [83]) Thorpe, Chem. News **24**, 287. [84]) Bedson, Ann. Pharm. **180**, 235. [85]) Ditte, Compt. rend. **105**, 1067; **106**, 270. [86]) Ephraim, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 71. [87]) Baker, Journ. Chem. Soc. **33**, 384; Ber. **11**, 1722. [88]) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **112**, 160. [89]) Ditte, Compt. rend. **101**, 698. [90]) Priestley, Royal Soc. Proc. **24**, 40. [91]) Reichardt, Chemiker-Ztg. **27**, 1. [92]) Manasse, Liebigs Ann. **240**, 23. [93]) v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **80**, 324. [94]) Hautefeuille, Compt. rend. **90**, 744. [95]) Ditte, Compt. rend. **104**, 902. [96]) Rammelsberg, Verhandl. der Berl. Akad. 1883, 7. [97]) Blomstrand, Ber. **8**, 126. [98]) Radau, Liebigs Ann. **251**, 114. [99]) Ditte, Compt. rend. **104**, 1061. [100]) Carnelly, Journ. Chem. Soc. **11**, 323; Liebigs Ann. **166**, 155. [101]) v. Rex, Dissertation, Bern 1901. [102]) Friedheim und Michaelis, Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 437. [103]) Schmitz-Dumont, Dissertation, Berlin 1891. [104]) v. Hauer, Ber. der Wiener Akad. **38**, 451. [105]) Baragiola, Dissertation, Bern 1902. [106]) Ditte, Compt. rend. **102**, 918. [107]) Ditte, Compt. rend. **104**, 1844. [108]) Ditte, Compt. rend. **104**, 1168. [109]) Chabrié, Ann. Chim. Phys. [7] **26**, 228. [110]) Ditte, Compt. rend. **96**, 1048; **104**, 1705. [111]) Hautefeuille, Compt. rend. **77**, 896. [112]) Ditte, Compt. rend. **96**, 575, 846, 1048, 1226. [113]) v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **76**, 156. [114]) Scheuer, Dissertation, Würzburg 1897; Zeitschr. anorg.

Chem. **16**, 284. [115]) Suguira und Baker, Journ. Chem. Soc. **35**, 715. [116]) Volck, Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 161. [117]) Cleve, Bihang K. Svensk. Akad. Handl. **2**, Nr. 6, 21. [118]) de Schulten, Bull. Soc. Chim. [3] **23**, 159. [119]) Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. **21**, 180. [120]) Carnelly, Liebigs Ann. **166**, 155. [121]) Gibbs, Am. Chem. Journ. **7**, 209; Am. Acad. Proc. **21**, 50. [122]) Rogers, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 298. [123]) Ditte, Compt. rend. **104**, 1844. [124]) Hall, Journ. Chem. Soc. 1887, 1, 781. [125]) Gerland, Ber. **11**, 98. [126]) Ditte, Compt. rend. **102**, 757. [127]) Fritzsche, Journ. prakt. Chem. **53**, 93. [128]) Münzig, Inaug.-Diss., Berlin 1889. [129]) Ditte, Compt. rend. **102**, 1019. [130]) Friedheim, Ber. **23**, 1530. [131]) Fernandez, Dissertation, Halle 1880; Ber. **17**, 1632. [132]) Michaelis, Dissertation, Berlin 1893; Friedheim und Michaelis, Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 437. [133]) Szamatolski, Dissertation, Berlin 1890. [134]) Friedheim und Schmitz-Dumont, Ber. **23**, 2600. [135]) Castendyk, Dissertation, Bern 1900; Friedheim und Castendyk, Ber. **33**, 1611. [136]) v. Euler-Chelpin, Dissertation, Berlin 1895. [137]) Jacoby, Dissertation, Bern 1900. [138]) Milch, Dissertation, Berlin 1887. [139]) Liebert, Dissertation, Halle 1891; Friedheim und Liebert, Ber. **24**, 1173. [140]) Toggenburg, Dissertation, Bern 1902. [141]) Gibbs, Am. Chem. Journ. **5**, 361. [142]) Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 11, 287. [143]) Rosenheim, Liebigs Ann. **251**, 197. [144]) Rothenbach, Ber. **23**, 3050. [145]) Friedheim, Ber. **23**, 1505. [146]) Rammelsberg, Ber. **1**, 158. [147]) Rosenheim, Ber. **26**, 1191; Zeitschr. anorg. Chem. **4**, 368. [148]) Itzig, Zeitschr. anorg. Chem. **21**, 16. [149]) Rosenheim, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 225; **21**, 17. [150]) Gibbs, Am. Chem. Journ. **5**, 391. [151]) Kerkhoven, Dissertation, Bern 1902. [152]) Henderson, Dissertation, Bern 1902; Friedheim und Henderson, Ber. **35**, 3242. [153]) Krüss und Ohnmais, Liebigs Ann. **263**, 39; Ber. **23**, 2547. [154]) Krüss, Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 264. [155]) Locke, Am. Chem. Journ. **20**, 373. [156]) Werther, Journ. prakt. Chem. **83**, 195. [157]) Melikoff und Pissarjewsky, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 405. [158]) Pissarjewsky, Zeitschr. physik. Chem. **40**, 368. [159]) Pissarjewsky, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 341. [160]) Pissarjewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 918. [161]) Melikoff und Kasanezky, Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 242. [162]) Vgl. v. Klecki, Analyt. Chemie d. Vanadins, Verl. von Leop. Voss, Hamburg und Leipzig 1891. [163]) Holverscheit, Dissertation, Berlin 1890. [164]) Bettendorff, Pogg. Ann. **160**, 126. [165]) Carnot, Compt. rend. **104**, 1803, 1850. [166]) Maillard, Bull. Soc. Chim. [3] **22**, 559. [167]) Browning, Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 158; **13**, 113. [168]) Lindemann, Zeitschr. analyt. Chem. **18**, 99; Ridsdale, Ber. **22**, 109. [169]) French, Zeitschr. analyt. Chem. **23**, 540. [170]) Rose, Handb. der analyt. Chem. [171]) v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **69**, 118. [172]) v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **80**, 324; Suguira und Baker, Liebigs Ann. **202**, 250. [173]) Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 454, 461. [174]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **97**, 295. [175]) Friedheim und Euler, Ber. **28**, 2067; **29**, 2981. [176]) Rosenheim, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 181; vgl. Gooch und Gilbert, Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 174; Am. Journ. Science, Silliman **14**, 205. [177]) Friedheim, Ber. **23**, 3050. [178]) Friedheim und P. Michaelis, Ber. **28**, 1417. [179]) Roussel, Compt. rend. **77**, 1102. [180]) L'Hôte, Ann. Chim. Phys. [6] **22**, 409. [181]) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **120**, 618. [182]) Ephraim, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 80. [183]) Ephraim, Ber. **36**, 1177. [184]) Suzuki, Bull. of the Coll. of Agric. Tokio **5**, 513. [185]) Gin, Chem. News **88**, 38. [186]) Petersen, Ber. **36**, 1911. [187]) Steele, Proc. Chem. Soc. **19**, 222.

[188]) Weinland und Feige, Ber. **36**, 260. [189]) Koppel und Goldmann, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 281. [190]) Koppel und Behrend, Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 154. [191]) Agafonoff, Journ. russ. phys. Ges. **35**, 649. [192]) Pissarjewsky, Zeitschr. phys. Chem. **43**, 168. [193]) Düllberg, Zeitschr. phys. Chem. **45**, 129. [194]) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 127. [195]) Broode, Zeitschr. phys. Chem. **37**, 260. [196]) Blair, Chemical Analysis of Iron, Lippincott, Philadelphia. [197]) Arnold, Elektrochemist und Metallurgist, März-April 1902. [198]) Nicolardot, Compt. rend. **136**, 1548. [199]) Campagne, Ber. **36**, 3164. [200]) Gooch und Gilbert, Am. Journ. Science [4] **15**, 389.

Das deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums.

Von

Dr. Gustav Rauter,

Patentanwalt in Charlottenburg.

A. Einleitung.

Wie alle Gesetze von Zeit zu Zeit umgestaltet werden müssen, um den veränderten Anschauungen und Gewohnheiten des Lebens stets angepasst zu bleiben, so haben auch diejenigen, die sich auf den sogenannten gewerblichen Rechtsschutz im engeren Sinne beziehen, schon seit Jahren zu vielen Ausstellungen und Wünschen Veranlassung gegeben. Unter diesen Umständen hat sich denn auch in dem Deutschen Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums (gegründet 1891) seinerzeit eine Vermittlungsstelle gebildet, deren Aufgabe es sein sollte, die Wünsche der beteiligten gewerblichen Kreise zu sammeln und sie der Regierung zur Berücksichtigung bei dem weiteren Ausbau der einschlägigen Gesetzgebung zu unterbreiten.

Als das Gebiet, das für die Thätigkeit des Vereins in Betracht kam, wurde zunächst der Erfindungsschutz, dann auch der Schutz von Mustern und Modellen, ferner das Warenzeichenwesen und schliesslich die Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs ins Auge gefasst. Um alle hier laut gewordenen Wünsche zu sammeln und ihre Durchführbarkeit zu erörtern, wurden von dem Verein drei Kongresse berufen, die in den Jahren 1900, 1901 und 1902 zu Frankfurt am Main, Köln und Hamburg stattfanden. Die auf jenen Kongressen gefassten Beschlüsse wurden in einer Denkschrift zusammengestellt, die im Jahre 1903 erschien, und die nach ihrem Zweck eine umfangreiche Rundfrage darstellen soll. Hierdurch sollen auch die weitesten Kreise auf die Wichtigkeit des Gegenstandes hingewiesen und dazu veranlasst werden, ihre eigene Ansicht bezüglich des Inhaltes jener Beschlüsse kund zu geben, so dass der eingelaufene

Stoff nach einigen Jahren einem vierten, und vorläufig abschliessenden Kongress als Grundlage seiner Beratungen übermittelt werden könne. Die hier zu fassenden Beschlüsse sollen alsdann der Reichsregierung zur möglichsten Berücksichtigung übergeben werden.

Die Entstehungsgeschichte dieser Denkschrift hat es mit sich gebracht, dass das darin niedergelegte Material sehr ungleichmässig ist. Ueber manche Punkte aus den betreffenden Gebieten haben sehr umfangreiche Erörterungen stattgefunden, und es sind zahlreiche Anträge verhandelt worden; andere Punkte sind dagegen, da es an Anregung fehlte, kaum behandelt worden. Diese Ungleichmässigkeit hat einmal ihren Grund darin, dass der ganze Stoff nicht von vornherein planmässig untersucht und die einzelnen Teile nacheinander zur Beratung gestellt worden sind. Hierdurch blieb es dann in gewisser Beziehung dem Zufall überlassen, ob und inwieweit gewisse Gegenstände zur Besprechung kamen oder nicht. Zweitens liegt hier aber auch manches an der Zusammensetzung des Vereins und an der Berufsstellung derjenigen Personen, die in seinen Versammlungen die Hauptwortführer gewesen sind. Nach einer Berechnung, die auf Grund der vorjährigen Mitgliederliste des Vereins aufgestellt wurde (für 1903), ergab sich dessen Zusammensetzung wie folgt:

Berufstellung der Mitglieder		Zahl	%
Vereine	oder	47	11,7
Aktiengesellschaften	deren	88	22,0
Sonstige Firmen . .	Vertreter	86	21,5
Rechtsanwälte und Juristen . .		76	19,0
Patentanwälte		80	20,0
Sonstige		23	5,8
	Zusammen	400	100,0

Diese Zusammenstellung hat allerdings einiges Willkürliche an sich, da im Mitgliederverzeichnis nicht bei jedem Mitglied der Stand oder die entsendende Firma angegeben war, und namentlich auch deshalb, weil viele korporative Mitglieder, wie Aktiengesellschaften, aber auch Bureaux von Rechts- oder Patentanwälten in den Versammlungen nicht durch eine einzige, sondern durch mehrere Personen vertreten waren, und weil dies vielfach gerade bei solchen korporativen Mitgliedern der Fall gewesen ist, deren Vertreter häufiger das Wort ergriffen haben, und die besonderen Wert darauf legten, dass im Verein ihre Ansichten durchdringen sollten.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so wird das Uebergewicht der Aktiengesellschaften, sowie der Rechts- und Patentanwälte noch

bedeutend mehr hervortreten, als in dieser Aufstellung, wo auch schon diese drei Klassen allein 61 % der Mitgliederzahl ausmachen.

Wenn auch nicht daran zu zweifeln ist, dass die Vertreter der Aktiengesellschaften die Wünsche der grösseren industriellen Firmen in gebührendem Masse zum Ausdruck bringen, so fehlt es noch ziemlich an einer Vertretung auch der kleineren Firmen. Die 21,5 % Mitglieder anderer Firmen vertreten vielmehr gleichfalls durchschnittlich nur grosse Unternehmungen. Dieser Umstand ergibt sich ganz natürlich daraus von selbst, dass kleinere Gewerbetreibende teils nicht die Mittel aufwenden wollen, einem derartigen Verein beizutreten, andererseits aber auch durchschnittlich nicht einmal die nötige Gewandtheit besitzen würden, um sich auf den Vereinsversammlungen oder in Schriften genügend zur Geltung bringen zu können.

Ganz besonders gilt dies aber von denjenigen Persönlichkeiten, die auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes eigentlich die wichtigste Rolle spielen sollten, nämlich von den Erfindern. Wie das Patentgesetz den Kern der hierher gehörigen Gesetzgebung darstellt, so ist wiederum der Erfinder derjenige, dessen Geisteserzeugnisse das Patentgesetz zu schützen bestimmt ist. Unter den 5,8 % von Vereinsmitgliedern, deren Interesse an der Vereinsthätigkeit sich aus dem Mitgliederverzeichnis oder aus anderen Umständen nicht ergab, und die deshalb keiner der anderen Klassen von Mitgliedern eingereiht werden konnten, sind sicher noch recht zahlreiche Mitglieder, die, wenn sie nähere Angaben gemacht hätten, nicht unter diese 5,8 % gefallen wären, und sicher nur sehr wenige Mitglieder, die man als Erfinder bezeichnen kann. Allerdings sind auch unter den Vertretern der Aktiengesellschaften gewiss recht viel Persönlichkeiten, die einmal Erfinder gewesen sind; aber diese vertreten in ihrer jetzigen Stellung naturgemäss nicht mehr die Interessen, die sie früher vertreten haben würden. So sagte auch von Hefener-Alteneck in der Frankfurter Versammlung [1]):

„Der Erfinder ist überhaupt sowohl bei Schaffung des Gesetzes, als auch bei der Patentreformbewegung noch nicht genug zu Wort gekommen und kommt es noch immer nicht. Ja, ich vermute, dass er auch in dieser hochgeehrten Versammlung recht sehr in der Minderheit ist.“

Wenn wir nun im folgenden die so zu stande gekommenen Vorschläge des Vereins näher betrachten, so wollen wir uns wegen ihrer

[1]) Frankfurter Kongress 9.

besonderen Wichtigkeit auf diejenigen davon beschränken, die den Erfindungsschutz zum Gegenstande haben, also in erster Linie auf die Erwägungen, die eine Umgestaltung des Patentgesetzes betreffen. Wir wollen uns dabei aus den eben entwickelten Gründen nicht allein an die Vorschläge des Vereins halten, sondern vielmehr alles zusammenstellen, was auf diesem Gebiete vielleicht wünschenswert wäre, und dabei Paragraph für Paragraph dem Wortlaute des Patentgesetzes folgen.

Da indessen die Vorschläge zur Schaffung einer Sondergerichtsbarkeit in Patentsachen von einer Besprechung des Patentgesetzes unzertrennlich sind, so wollen wir auch sie in unsere Betrachtung einziehen. Andererseits wollen wir auch das Gebrauchsmustergesetz mit berücksichtigen, da sich dieses aufs engste an das Gebiet des Patentwesens anschliesst, und vielleicht mit diesem in festere Verbindung zu bringen wäre, als es bisher der Fall ist.

B. Allgemeines.

Die Bestrebungen, die auf eine Umgestaltung des Patentwesens abzielen, wurden auf dem Frankfurter Kongress durch einen Hinweis darauf eingeleitet, dass die Zahl der Patenterteilungen im Verhältnis zu den Patentanmeldungen viel zu gering sei, und dass schon diese Thatsache genügend zeige, dass eine Aenderung der Verhältnisse notwendig sei. Der Frankfurter Kongress fasste deshalb folgende beiden Beschlüsse, die eigentlich die Grundlage der weiteren ganzen Verhandlungen gebildet haben[1]):

1. Das Patentgesetz vom 7. April 1891 hat Mängel gezeigt, welche eine Aenderung nötig machen.

2. Der Satz von 30 % jährlicher Patenterteilungen entspricht weder der Entwicklung des erfinderischen Geistes, noch den Wünschen der deutschen Industrie.

Es haben sich sehr lebhafte Erörterungen daran geknüpft, ob wirklich dieses niedrige Verhältnis von Patenterteilungen an sich so schlimm sei, wie man behauptete, und ferner sind zahlreiche Berechnungen aufgestellt worden, die darthun sollten, dass diese niedrige Zahl von 30 % aus falschen Voraussetzungen berechnet sei.

Was die erstere Frage anbetrifft, so war man wohl ganz allgemein mit Ausnahme der Vertreter gewisser grösserer chemischer

[1]) Frankfurter Kongress 6 und 26; Stimmenverh. 60 : 24 und 62 : 28.

Fabriken darin einig, dass 30 % Patenterteilungen auf eine viel zu strenge und sachlich nicht mehr zu rechtfertigende Prüfung der Anmeldungen hinwiesen.

Was dagegen die Frage anbetrifft, wie weit sich die vorgelegten Zahlen als genau richtig erwiesen, so sind die hier in Betracht kommenden Verhältnisse zu verwickelt, um in diesem Punkte ohne weiteres klar entscheiden zu können. Es ist nämlich zu berücksichtigen, dass Patentanmeldungen oft recht lange Zeit bis zu ihrer Erledigung gebrauchen, und dass diese Zeit durchschnittlich etwa 1 Jahr beträgt. Dass ein Patent früher als etwa dreiviertel Jahr nach der Anmeldung erteilt wird, ist fast ganz ausgeschlossen, während andererseits, wie die amtlichen Zusammenstellungen im Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen ergeben, das Patenterteilungsverfahren manchmal viele Jahre dauern kann. So waren Ende 1902 in Behandlung [1]):

Patentanmeldungen	seit	7—8	Jahren	1
„	„	6—7	„	1
„	„	5—6	„	14
„	„	4—5	„	33
„	„	3—4	„	149
„	„	2—3	„	713
„	„	1—2	„	4 154
„	„	0—1	„	20 629

Immerhin wird man durchschnittlich annehmen können, dass die Zahl der Patenterteilungen am besten mit den Anmeldungen des jedesmal vorhergehenden Jahres verglichen werden könne, während der Vergleich mit den Anmeldungen des nämlichen Jahres bei der stets steigenden Zahl der Anmeldungen durchschnittlich zu niedrige Werte ergibt. Die Tabelle S. 198 ist so berechnet worden, dass die in jedem Jahre erfolgten Anmeldungen und Erteilungen angeführt wurden. In einer weiteren Spalte wurden dann die bekannten Zahlen für das Verhältnis zwischen Erteilungen und Anmeldungen des nämlichen Jahres gegeben, während in der letzten Spalte eine neue Berechnung derart aufgestellt worden ist, dass die Erteilungen auf die Anmeldungen des vorhergehenden Jahres bezogen worden sind.

Weitere Punkte, die hier noch zu berücksichtigen wären, sind zunächst der, dass viele Anmeldungen vom Anmelder freiwillig zurückgezogen werden, weil er inzwischen selber schon eingesehen hat, dass die Sache für ihn keinen Wert besitzt. Ferner kommen noch die

[1]) Bl. f. P., M. u. Z.-Wesen 1903, **9**, 57.

Tabelle 1.

Jahr	In Deutschland erfolgte Patent-		Wieviel Erteilungen kommen auf 100 Anmeldungen		
	Anmeldungen	Erteilungen	des nämlichen Jahres	des vorigen Jahres	
1877	3 212	190	—	—	
1878	5 949	4 200	70,6	—	
1879	6 528	4 410	67,5	74,1	
1880	7 017	3 966	56,5	60,8	
1881	7 174	4 339	60,4	61,8	
1882	7 569	4 131	54,5	57,6	
1883	8 121	4 848	59,7	64,0	
1884	8 607	4 459	51,8	54,9	
1885	9 408	4 018	42,7	46,7	
1886	9 991	4 008	40,1	42,6	
1887	9 904	3 882	39,2	38,9	
1888	9 869	3 923	39,7	39,6	
1889	11 645	4 406	37,8	44,6	
1890	11 882	4 680	39,3	40,2	
1891	12 919	5 550	43,0	46,7	
1892	13 126	5 900	44,9	45,7	
1893	14 265	6 430	45,0	49,0	
1894	14 964	6 280	41,9	44,0	
1895	15 063	5 720	37,9	38,2	
1896	16 486	5 410	32,8	35,9	
1897	18 347	5 440	29,6	33,0	
1898	20 321	5 570	27,4	30,2	
1899	21 080	7 430	35,2	36,6	vergl. Tab. 2
1900	21 925	8 784	40,1	41,7	
1901	25 165	10 508	41,8	47,9	
1902	27 565	10 610	38,5	42,2	
1903	28 313	9 964	35,2	36,1	

vielen Anmeldungen hinzu, die formell zurückgezogen sind, in Wirklichkeit aber doch weiter behandelt werden. Es sind dies die Anmeldungen, bei denen der Erfindungsgehalt im Laufe des Verfahrens eine wesentliche Veränderung erfahren hat. Während in solchen Fällen das Patentamt früher eine Prioritätsverlegung vornahm, so verlangt es jetzt die Einreichung einer neuen Anmeldung, die dann statt der alten weiter geprüft wird. Ferner verdanken sehr viele Anmeldungen der Feststellung des Patentamtes ihre Entstehung, dass es sich in der erst eingereichten Anmeldung nicht um einen einheitlichen Erfindungsgedanken handele, so dass also der darin enthaltene Stoff

noch in einer oder mehreren weiteren Anmeldungen untergebracht werden muss.

Sodann sind auch viele Anmeldungen gar nicht einmal ernstlich gemeint, sondern nur zu dem Zwecke eingereicht worden, um eine amtliche Prüfung darüber herbeizuführen, ob der betreffende Gegenstand neu ist, oder nicht. Hierher gehören z. B. manche Anmeldungen, die zugleich mit Gebrauchsmusteranmeldungen eingehen, und die nur den Zweck haben, festzustellen, ob der Gegenstand des in Wirklichkeit allein beanspruchten Gebrauchsmusterschutzes diesen Schutz auch wirklich verdient.

Ferner wird das Verhältnis zwischen Patentanmeldungen und Erteilungen auch dann anders aussehen, wenn wir die aus Deutschland selber und die aus dem Auslande stammenden Anmeldungen für sich betrachten. Tabelle 2 zeigt in der gleichen Anordnung wie Tabelle 1 diese Werte, einmal für die aus Deutschland selbst stammenden Anmeldungen, sodann für die vom Ausland her eingereichten Anmeldungen. Da seitens des Patentamtes erst seit dem Jahre 1899 auch über die Herkunft der Anmeldungen eine Statistik geführt wird, so können die Werte in dieser Tabelle nur einige wenige Jahre enthalten, zeigen aber deutlich, dass das Verhältnis der Patenterteilungen bedeutend ungünstiger wird, sobald man nur die aus Deutschland allein stammenden Anmeldungen ins Auge fasst. Es ist um etwa 10 % niedriger, als für die Anmeldungen, die aus dem Auslande kommen, und zwar aus dem Grunde, weil man sich für gewöhnlich nur dann zu einer Auslandsanmeldung entschliessen wird, wenn diese nach der Ansicht des Erfinders oder nach inzwischen gemachten Erfahrungen einen grösseren Wert besitzt.

Tabelle 2.

Jahr	In Deutschland erfolgte Patent-		Wieviel Erteilungen kommen auf 100 Anmeldungen	
	Anmeldungen	Erteilungen	des nämlichen Jahres	des vorigen Jahres
Bei aus Deutschland selbst stammenden Anmeldungen:				
1899	14 443	4683	32,4	—
1900	14 848	5540	37,3	38,4
1901	17 622	6609	37,5	44,5
1902	19 646	6697	34,1	38,0
1903	20 521	6334	30,9	32,2

Jahr	In Deutschland erfolgte Patent-		Wieviel Erteilungen kommen auf 100 Anmeldungen	
	Anmeldungen	Erteilungen	des nämlichen Jahres	des vorigen Jahres
Bei aus dem Auslande stammenden Anmeldungen:				
1899	6637	2747	41,4	—
1900	7077	3244	45,8	48,9
1901	7543	3899	51,7	55,1
1902	7919	3913	49,4	51,9
1903	7792	3630	46,6	45,8

Ein anderer Grund für die Abweisung oder Zurückziehung vieler Anmeldungen liegt schliesslich auch darin, dass die Anmelder versäumt haben, sich eines tüchtigen Vertreters zu bedienen und infolgedessen oft von vornherein ihre Anmeldung so gefasst haben, dass sie kaum zu einer Patenterteilung führen konnte, während bei sachverständiger Bearbeitung der betreffenden Schriftstücke eine Patentierung jedenfalls nicht aussichtslos gewesen wäre. Auch lassen sich viele Erfinder, die ihre Anmeldungen selbst vertreten, durch Verfügungen des Patentamtes von deren Weiterverfolgung abschrecken, in denen ihnen irgendwelche Litteraturstellen entgegengehalten werden. In solchen Fällen würde ein Vertreter oftmals im stande gewesen sein, den Nachweis zu führen, dass jene Litteraturstellen das Wesen der Erfindung nicht berühren, während der Anmelder von vornherein annimmt, dass dies der Fall sei, und deshalb vielfach gar nicht einmal sich der Mühe unterzieht, sie nachzuschlagen, sondern lieber seine Anmeldung gleich aufgibt.

Es kann unter diesen Umständen nicht ohne weiteres behauptet werden, dass das Zurückziehen einer Anmeldung seitens des Anmelders stets ganz freiwillig erfolgt sei; oftmals befindet er sich in der irrtümlichen Annahme, dass die Erfindung eben aussichtslos sei. Namentlich aber wird der Anmelder einem Vorbescheid gegenüber ganz besonders zu dieser Annahme neigen, so dass eine Nichtbeantwortung des Vorbescheides jedenfalls nicht unter die Klasse der Zurückziehungen, sondern unter die der Abweisungen einzureihen sein wird.

Auch seitens des Kaiserlichen Patentamtes sind die in der verhältnismässig geringen Zahl der Patenterteilungen liegenden Uebelstände schon seit längerer Zeit erkannt worden, und es haben sich demnach die bezüglichen Zahlen seit dem Jahre 1898 wieder stark

gehoben, wenn freilich auch seit 1902 wieder ein Rückgang bemerklich geworden ist. Diese Hebung war eine Folge der im Jahre 1899 neu aufgestellten Grundsätze des Patentamtes bezüglich der Prüfung von Anmeldungen, über die der damalige Präsident von Huber in Frankfurt folgende Mitteilungen machte [1]):

1. Der Vorprüfer soll den Anmelder unterstützen, um den patentfähigen Kern einer Erfindung herauszuschälen.

2. Thunlichste Ausdehnung der mündlichen Verhandlungen; Besichtigung an Ort und Stelle etc.

3. Bessere Sichtung des Recherchenmaterials (deutsche und fremde Patentschriften und Auszüge etc.), um den Blick für die kleineren Unterschiede zu schärfen.

4. Enthält eine Anmeldung mehrere voneinander unabhängige Erfindungen, so ist die Zerstückelung nicht über das absolut notwendige Mass anzuordnen.

5. Wenn Einsprüche gegen Anmeldungen nicht erfolgen, ist es in der Regel nicht notwendig, dass der technische Effekt bewiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht wird. Es genügt in der Regel die Ueberzeugung, dass der technische Effekt „nicht ausgeschlossen ist".

6. Wenn die Gründe für und gegen das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung sich die Wage halten, so wird in der Regel zu Gunsten des Anmelders entschieden.

Ausser der Frage, inwiefern die beim Patentamt übliche Handhabung des Prüfungsverfahrens für angemeldete Erfindungen dem Interesse der Anmelder entspricht, kam dann auch noch die weitere Frage zur Verhandlung, ob nicht überhaupt das Prüfungsverfahren lieber ganz abzuschaffen und statt dessen eine Patenterteilung auf blosse Anmeldung hin einzuführen sei. Jedoch fand die Einführung des sogenannten Anmeldeverfahrens keinen Anklang und dies jedenfalls mit vollem Recht. Wenn es allerdings sehr schwierig ist, ein Verfahren ausfindig zu machen, das in allen Fällen eine wirklich zweckentsprechende Prüfung eingereichter Anmeldungen gewährleistet, so ist es doch andererseits keine Frage, dass es das Verkehrteste wäre, wollte man nun die Vorprüfung überhaupt fallen lassen.

Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass beim Vorprüfungsverfahren irrtümlicherweise Erfindungen von der Patentierung zurückgewiesen werden, die deren wohl wert gewesen wären. Um dem nach Möglichkeit vorzubeugen, forderte der Verein, wie wir später

[1]) Frankfurter Kongress 9.

noch sehen werden, für den Erfinder noch ein weiteres Rechtsmittel gegen die abweisende Entscheidung der Beschwerdeabteilung des Patentamtes, während von Hefener-Alteneck neben der Erteilung von Patenten nach dem Vorprüfungsverfahren noch die Erteilung ungeprüfter Patente vorschlug. Diesem Vorschlag trat auch die Kommission für den Frankfurter Kongress bei; der Antrag wurde aber als aussichtslos zurückgezogen [1]). Auf letzteren Vorschlag werden wir im letzten Abschnitte noch zurückkommen, wenn wir das Verhältnis des Gebrauchsmusterschutzes zum Patentschutze zu besprechen haben.

Diese Erörterungen über die Reformbedürftigkeit des Prüfungsverfahrens leiden jedenfalls an dem Hauptfehler, dass sie bei der Beurteilung des Ganzen von einer Thatsache ausgehen, die lediglich als ein Symptom zu bezeichnen ist, der aber an sich keine grundlegende Bedeutung zukommt. Bei folgerichtiger Durchführung der sich auf die Zahl der Patenterteilungen stützenden Gründe müsste ein Prüfungsverfahren dann als das beste gelten, wenn es ein gewisses Verhältnis zwischen Patenterteilungen und Anmeldungen zeigt, das einerseits den Anforderungen entspricht, die der Anmelder an eine nachsichtige Prüfung der von ihm eingereichten Erfindungen stellen kann, und das andererseits den Wünschen der Wettbewerber des Anmelders in gewissem Sinne Genüge thut, die im Gegenteil einen Vorteil davon zu haben glauben, wenn andere möglichst wenig Patente erhalten.

Es ist nun aber klar, dass es ein solches bestimmtes Verhältnis kaum gibt, wie auch die Wünsche der verschiedenen Industriekreise in dieser Hinsicht ausserordentlich voneinander abweichen. Während man in den Kreisen der sogenannten mechanischen Industrien im allgemeinen der Ansicht ist, dass besser einige Patente zu viel, als eines zu wenig erteilt werden, so dringen die Vertreter der grossen chemischen Fabriken unablässig auf eine möglichst scharfe Prüfung der angemeldeten Erfindungen, da ein nicht ganz zu Recht erteiltes Patent nach ihrer Ansicht ausserordentlich viel Schaden anrichten könne.

Im allgemeinen wird man wohl denjenigen Recht geben müssen, die der sogenannten milderen Praxis das Wort geben, da zu Unrecht erteilte Patente entweder, wenn sie wertvoll sind, doch bald durch eine Nichtigkeitsklage beseitigt werden können, oder, wenn sie wertlos sind, nach kurzer Zeit vom Erfinder selber wieder aufgegeben werden. Denn dieser wird keinesfalls Lust haben, für die blosse Patentnummer weiter Jahresgebühren zu zahlen.

---

[1]) Frankfurter Kongress 6 und 28.

Es mag hier auf die Verhältnisse bezüglich des Urheberrechtes an litterarischen Erzeugnissen verwiesen werden, die zu denjenigen des Patentschutzes in engster Beziehung stehen. Diese nahe Beziehung wird im Verhältnis wohl viel zu wenig betont und namentlich von denjenigen verkannt, die auf eine möglichst scharfe Prüfung neuer Erfindungen dringen, und die diese Prüfung namentlich auch auf den sogenannten Erfindungscharakter, das heisst, auf das Vorliegen eines neuen Gedankens von erheblicher Tragweite erstreckt wissen wollen.

Auch Erfindungen sind nichts anderes, als Geisteserzeugnisse von Persönlichkeiten, und haben ebenso wie diese in der Beanlagung dieser Persönlichkeiten ihren Ursprung. Nur die Richtung, in der sie sich bethätigen, ist verschieden, da die Erzeugnisse litterarischer Art dazu bestimmt sind, durch den Druck vervielfältigt zu werden, während bei Erfindungen die Bestimmung dahin geht, im gewerblichen Leben ihre Anwendung zu finden.

Während es allerdings bei litterarischen Erzeugnissen von vornherein angenommen wird, dass ein neu erschienenes Werk auch neu ist, und während diese Annahme bis zum Beweise des Gegenteils gilt, so ist bei Erfindungen die Feststellung der Neuheit von einer vorherigen Prüfung abhängig, und diese Prüfung hat sich ausser auf Neuheit auch noch auf verschiedene andere Punkte zu erstrecken. Die Patentanmeldung bildet gleichsam eine Feststellungsklage des Anmelders gegen die Allgemeinheit, dahin gehend, dass die Nichtübereinstimmung seiner Erfindung mit bisher in der Technik bekannten Verfahren und Apparaten ausgesprochen werden möge. Es ist Aufgabe des Patentamtes, diese Feststellungsklage mit möglichster Unparteilichkeit zu behandeln, um allen Interessen genügend Rechnung zu tragen. Es kann aber nicht als Aufgabe des Patentamtes angesehen werden, bei Behandlung der Klage von vornherein gegen den Erfinder eingenommen zu sein, wie vielfach verlangt wird. Eine solche Voreingenommenheit ist noch ein Ausfluss jener längst überwundenen Anschauungen, wonach überhaupt ein Patent einen Raub an der Gesamtheit darstelle, und wonach die Interessen des Erfinders und der Allgemeinheit nicht nur scheinbar, sondern auch thatsächlich in stärkstem Widerspruch ständen.

Jedenfalls aber ist bei Beurteilung des Patentgesetzes im ganzen und seine einzelnen Bestimmungen im besonderen stets die Frage ins Auge zu fassen, welchem Zweck soll das Patentgesetz dienen, und mit welchen Mitteln kann dieser Zweck am besten erreicht werden?

Das Patentgesetz soll in erster Linie den Interessen der Industrie und der Erfinder, und damit auch der Allgemeinheit dienen; es stellt sich dar als ein Gesetz, das einerseits zum Schutze von Urheberrechten, andererseits zum Schutze des sogenannten gewerblichen Eigentums dienen soll. Es bezieht sich demnach auf das Gebiet des Immaterialgüterrechtes und soll seinen Zweck erreichen, indem den Erfindern die Möglichkeit gegeben werden soll, ihre Erfindungen vor einer dazu eingesetzten Behörde anzumelden und in einem besonderen Schriftstück gegen bisher schon Bekanntes genau abgrenzen zu lassen. Es soll ferner den Erfindern oder ihren Rechtsnachfolgern die Möglichkeit gewähren, ihre in der Patenturkunde niedergelegten Rechte gegen unberechtigte Angriffe zu schützen, andererseits aber auch einen Weg zeigen, etwa irrtümlich erteilte Schutzurkunden in einem dazu geschaffenen Verfahren wieder zurücknehmen zu können.

Dabei soll ferner stets noch darauf Rücksicht genommen werden, dass die Rechte des Erfinders oder seines Rechtsnachfolgers an den betreffenden Geisteserzeugnissen der Natur der Verhältnisse nach nicht ewig dauern, sondern einem Verfall ausgesetzt ist, der bedeutend schneller eintritt, als es etwa mit den Urheberrechten an Werken der Litteratur oder der bildenden Künste der Fall ist. Dieser letztere Punkt — die Kurzlebigkeit der betreffenden Rechte — muss zur Folge haben, dass im Zweifelsfalle stets zu Gunsten des Erfinders entschieden werden muss, dass also ein Patent im Zweifelsfalle lieber erteilt oder aufrecht erhalten, als verweigert, zurückgenommen oder vernichtet werden soll. Denn die kurze Dauer der Patentrechte bewirkt, dass selbst durch ein auf unsicherem Boden ruhendes Patent der Allgemeinheit auf die Dauer kein Schaden zugefügt wird, während ein zu Unrecht verweigertes Patent dem Erfinder vielleicht ganz bedeutenden Schaden zufügt.

C. Patentrecht.

§ 1.

Patente werden erteilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung gestatten.

Ausgenommen sind:

1. Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderlaufen würde;
2. Erfindungen von Nahrungs-, Genuss- und Arzneimitteln, sowie von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden, soweit die Erfindungen nicht ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung der Gegenstände betreffen.

Aus diesem Paragraphen ist zu entnehmen, dass Patente für neue Erfindungen erteilt werden, die eine gewerbliche Verwertung gestatten, sowie dass Erfindungen, die den Gesetzen u. s. w. zuwiderlaufen, sowie Nahrungsmittel, Chemikalien u. s. w. an sich nicht patentfähig sind.

Hierzu ist wohl kaum etwas zu bemerken. Der Wunsch, eine genaue Bestimmung darüber hier einzufügen, was eine Erfindung ist, ist gelegentlich laut geworden. Seine Erfüllung hat ihre Hauptschwierigkeit darin gefunden, dass es eine allseitig befriedigende Begriffsumschreibung für Erfindungen noch nicht gibt. Auch würde die Aufnahme einer solchen Umschreibung in das Gesetz zugleich alle jene Erfindungen von seiner Geltung ausschliessen, bei denen etwa der Nachweis gelänge, dass sie nicht unter ihren Wortlaut fielen.

Dass Nahrungsmittel, Chemikalien u. s. w. an sich nicht patentfähig sind, folgt aus dem Begriff einer Erfindung von selbst, da ein Stoff als solcher nicht eine Erfindung sein kann, sondern nur ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie da er andererseits das Ergebnis sehr verschiedenartiger Verfahren sein kann, die alle an sich eine Erfindung darstellen und im übrigen durchaus unabhängig von einander sind.

§ 2.

Eine Erfindung gilt als nicht neu, wenn sie zur Zeit der auf Grund dieses Gesetzes erfolgten Anmeldung in öffentlichen Druckschriften aus den letzten 100 Jahren bereits derart beschrieben oder im Inlande bereits so offenkundig benutzt ist, dass danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint.

Die im Auslande amtlich herausgegebenen Patentbeschreibungen stehen den öffentlichen Druckschriften erst nach Ablauf von 3 Monaten seit dem Tage der Herausgabe gleich, sofern das Patent von demjenigen, welcher die Erfindung im Auslande angemeldet hat, oder von seinem Rechtsnachfolger nachgesucht wird. Diese Begünstigung erstreckt sich jedoch nur auf die amtlichen Patentbeschreibungen derjenigen Staaten, in welchen nach einer im Reichsgesetzblatt enthaltenen Bekanntmachung die Gegenseitigkeit verbürgt ist.

In diesem Paragraphen wird das eine der beiden Haupterfordernisse näher bestimmt, das an eine patentfähige Erfindung gestellt werden muss. Er handelt davon, was geeignet ist, die Neuheit einer Erfindung als nicht vorhanden erscheinen zu lassen. Hier kommen zwei Gründe in Betracht, nämlich einmal die literarische Neuheit und sodann die offenkundige Vorbenutzung im Inlande.

Bekanntlich ist die technische Litteratur so umfangreich, und in so zahlreichen, oft kaum zu erlangenden Veröffentlichungen zerstreut, dass es dem einzelnen Erfinder kaum möglich ist, festzustellen, ob seine

Erfindung auch neu ist, oder ob sie nicht bereits anderweitig vorweggenommen wurde. Um nun bei der Prüfung auf litterarische Neuheit nicht ein allzu umfangreiches Material heranziehen zu müssen, hat das Gesetz bestimmt, dass neuheitsschädlich nur öffentliche Druckschriften aus den letzten hundert Jahren sein sollen. Gegen die Bestimmung, dass nur öffentliche Druckschriften neuheitsschädlich sein sollen, ist wohl kaum ein Widerspruch erhoben worden, obwohl andererseits Kohler [1]) auch die öffentliche Auslegung der Patentanmeldungen, die doch keine öffentliche Druckschriften sind, als neuheitsschädlich ansieht.

Dagegen ist die Bestimmung „aus den letzten hundert Jahren" Gegenstand vielfacher Angriffe gewesen [2]). Allerdings ist vom Standpunkte der reinen Theorie aus es nicht einzusehen, warum nicht auch eine Veröffentlichung berücksichtigt werden soll, die 101 Jahr alt oder noch älter ist. Andererseits ist aber auch von Praktikern vielfach darauf hingewiesen, dass eine Erfindung, die vor fast 100 Jahren veröffentlicht worden ist, und an die seither kein Mensch mehr gedacht hat, thatsächlich aus dem Bewusstsein der technischen Welt verschwunden war und dass sie deshalb einer neuen Erfindung ähnlicher Art nicht mehr entgegengehalten werden dürfe.

Es ist jedenfalls dem praktischen Zwecke des Patentgesetzes durchaus entsprechend, wenn diese Grenze von 100 Jahren bestehen bleibt, oder wenn sie sogar auf ein entsprechend geringeres Mass herabgesetzt wird. Denn ebensowohl wie etwas als vergessen angesehen werden darf, das 100 Jahre alt ist, so darf auch wohl etwas als vergessen angesehen werden, das 70 Jahre alt ist. Eine Grenze von 50 Jahren dürfte dagegen schon zu eng gegriffen sein, da es noch genug Leute gibt, die sich an Vorgänge erinnern, die soweit zurückliegen. Wir möchten also vielleicht vorschlagen, diese Grenze auf etwa 60 Jahre zu bemessen, da etwas, was unter den gegenwärtig lebenden Menschen niemals mehr zu öffentlichen Erörterungen Anlass gegeben hat, doch unbedingt nicht als bekannt gelten darf und somit auch nicht der Neuheit einer Erfindung irgendwie schädlich sein kann.

Demgegenüber hat allerdings der Kölner Kongress den Beschluss gefasst [3]):

Es ist wünschenswert, dass in § 2 des Patentgesetzes die Beschränkung „aus den letzten 100 Jahren" gestrichen werde.

---

[1]) Kohler, Handbuch, 188.

[2]) Z. B. bei Aron, Gew. Rechtsschutz 1893, 8, 36.

[3]) Kölner Kongress 53 und 56; Stimmenverh. 24 : 20.

Es ist dabei zu bemerken, dass dieser Beschluss eigentlich mit einem anderen Antrag zusammengehörte, nämlich mit dem, dass nur solche literarischen Veröffentlichungen schädlich sein sollten, die die betreffende Erfindung in gewerblich anwendbarer Form beschrieben haben. Es war nämlich seitens des Ausschusses dem Kölner Kongress folgender Antrag vorgelegt worden:

Dass nur Druckschriften, in welchen die Erfindung in einer gewerblich anwendbaren Form beschrieben ist, der Patentierung hinderlich sind, und ferner, dass die Beschränkung „aus den letzten 100 Jahren" gestrichen wird.

Bei der Abstimmung wurde über die beiden Hälften gesondert entschieden, wobei dann die Forderung abgelehnt wurde, dass die Vorveröffentlichung die Erfindung in gewerblich anwendbarer Form beschrieben haben müsse [1]), während die Streichung der 100 Jahre aufrecht erhalten blieb.

Es ist offenbar, dass der Antrag nur in dem zuerst gestellten Sinne angenommen oder aber im ganzen hätte abgelehnt werden müssen, während jetzt eine durch nichts gerechtfertigte Belästigung des Patentsuchers und namentlich des Patentinhabers dadurch entsteht. Dies wird sich namentlich im Nichtigkeitsverfahren ausserordentlich schädlich erweisen, wenn die Gegner die allerältesten Druckschriften inzwischen durchstöbert haben werden.

Es kommt noch hinzu, dass sich bekanntlich technische Begriffe, ebenso wie die ganze Sprache überhaupt, in einer fortwährenden Wandlung ihrer Bedeutung befinden, so dass Aussprüche früherer Schriftsteller uns manchmal heute etwas ganz anderes zu sein scheinen, als sie seiner Zeit bedeutet haben. Hier möchten wir nur daran erinnern, dass z. B. die Erfindung des Porzellans lange Zeit hindurch eine der ältesten Erfindungen zu sein schien, die in China gemacht worden waren, bis man später dahinter kam, dass die Porzellanindustrie kein so grosses Alter hatte, als man früher annahm. Der Irrtum war dadurch entstanden, dass das früher in China ganz allgemein gebräuchliche Wort für Töpferware später den engeren Sinn Porzellan annahm. Ferner sei darauf hingewiesen, dass sehr viele Worte im allgemeinen Sprachsinne eine ganz andere Bedeutung haben, als in der Fachsprache, und dass manche Begriffe sogar in letzterer zu der nämlichen Zeit oft ganz verschieden aufgefasst werden.

Wenn andererseits eingewendet wird, dass die Festsetzung jenes

[1]) Desgl. Stimmenverh. 2 : alle.

Zeitraumes geradezu dazu ermuntere, alte Bücher auf gute Erfindungsgedanken zu durchsuchen, so ist dies an sich kein Unglück, da es der Allgemeinheit nichts schadet, wenn ein alter guter Gedanke wieder ausgegraben wird. Wird aber andererseits eine Erfindung nicht nur auf blosse Anmeldung hin, sondern nur demjenigen patentiert, der der erste und wahre Erfinder zu sein glaubt, so fällt diese Befürchtung vollständig ins Leere.

§ 3.

Auf die Erteilung des Patents hat derjenige Anspruch, welcher die Erfindung zuerst nach Massgabe dieses Gesetzes angemeldet hat. Eine spätere Anmeldung kann den Anspruch auf ein Patent nicht begründen, wenn die Erfindung Gegenstand des Patents des früheren Anmelders ist. Trifft diese Voraussetzung teilweise zu, so hat der spätere Anmelder nur Anspruch auf Erteilung eines Patents in entsprechender Beschränkung.

Ein Anspruch des Patentsuchers auf Erteilung des Patents findet nicht statt, wenn der wesentliche Inhalt seiner Anmeldung den Beschreibungen, Zeichnungen, Modellen, Gerätschaften oder Einrichtungen eines anderen oder einem von diesem angewendeten Verfahren ohne Einwilligung desselben entnommen und von dem letzteren aus diesem Grunde Einspruch erhoben ist. Hat der Einspruch die Zurücknahme oder Zurückweisung der Anmeldung zur Folge, so kann der Einsprechende, falls er innerhalb eines Monats seit Mitteilung des hierauf bezüglichen Bescheides des Patentamtes die Erfindung seinerseits anmeldet, verlangen, dass als Tag seiner Anmeldung der Tag vor Bekanntmachung der früheren Anmeldung festgesetzt werde.

Der § 3 kennzeichnet das Patentgesetz als ein Gesetz, das lediglich dem Schutz des Erfindungsbesitzes dienen soll, da hier als berechtigt für den Erhalt eines Patentes nicht der Erfinder, sondern der Anmelder genannt wird. Es ist zwar öfters die Behauptung aufgestellt worden, dass das Gesetz hiermit stillschweigend sagen wolle, dass es den Anmelder auch für den Erfinder halte. Eine solche Rechtsvermutung stellt das Patentgesetz aber in keiner Weise, weder unmittelbar noch mittelbar auf; auch widerspricht ihr die Praxis leider vollständig, da niemals in irgendwelcher Instanz eine Prüfung daraufhin vorgenommen worden ist, ob der Anmelder auch der Erfinder ist.

Ausserdem werden bekanntlich zahlreiche Patentgesuche unter dem Namen von Personen eingereicht, die mit der Erfindung überhaupt nichts zu thun haben und deren Vorschiebung nur zu dem Zwecke geschieht, die Oeffentlichkeit — abgesehen vom Erfinder — auch über den wahren Anmelder zu täuschen. Es würde hier zu weit führen, im einzelnen darauf einzugehen, in welchem Verhältnis Erfinder, Erfindungsinhaber und Anmelder zu einander stehen und wie überhaupt die Stellung des Erfinders dem Patentgesetz gegen-

über sich darstellt. Wir wollen nur darauf hinweisen, dass es unbedingt zu empfehlen ist und dem bereits angedeuteten Charakter des Patentgesetzes als eines Urheberschutzgesetzes entspricht, wenn bei einer Neuordnung des Patentgesetzes eine Vorschrift in das Gesetz aufgenommen wird, die besagt, dass Anspruch auf die Erteilung eines Patentes nur der Erfinder habe und dass das Patent nur auf dessen Namen erteilt werden dürfe. Eine eidesstattliche Erklärung des Erfinders kann ebensogut wie in Amerika so auch bei uns verlangt werden.

Dies entspricht erstens der Forderung der Allgemeinheit, die ein Interesse daran hat, den wahren Urheber einer Erfindung kennen zu lernen, wie z. B. den wirklichen Verfasser eines litterarischen Werkes oder dergleichen. Zweitens entspricht es aber auch den Forderungen der Industrie, die darauf Anspruch machen kann, dass tüchtige Kräfte, die sie in ihrer Mitte hegt, durch die Nennung ihres Namens in Verbindung mit den von ihnen hervorgebrachten Geisteserzeugnissen ausgezeichnet werden. Es ist schon öfters darauf hingewiesen worden, und es kann nicht genug betont werden, wie oft Erfindungen in ihrem Keime erstickt werden, weil dem Erfinder, der in den Diensten irgend einer Firma steht, die Ehre verschlossen bleibt, als Erfinder genannt zu werden. Wenn diese Ehre auch augenblicklich keine greifbaren Vorteile für den Erfinder mit sich bringen sollte, so hat sie doch unter anderem wenigstens das Gute, dass man auf ihn aufmerksam wird und dass sich infolgedessen seine Laufbahn für später vielleicht erheblich besser gestalten kann als sonst.

Was die Vorteile für die Industrie anbetrifft, so sind diese zum Teil schon im Vorhergehenden angedeutet; es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass die von manchen Seiten befürchteten Nachteile, die mit diesem System verbunden sein sollten, nicht vorhanden sind, weil das civilrechtliche Verhältnis von Erfinder und Erfindungsinhaber dadurch nicht verschoben zu werden braucht. Es kann ebenso wie in Amerika, so auch bei uns zugleich vorgeschrieben werden, dass neben dem Erfinder auch der Erfindungsbesitzer in der Patenturkunde zu nennen ist, und dass dieser ermächtigt sein soll, vom Zeitpunkte der Erteilung des Patentes ab alle daraus fliessenden materiellen Rechte wahrzunehmen.

Schliesslich liegt auch ein öffentliches Interesse vor, da der Staat in der Lage sein muss, zu wissen, wo der Erfinder seinen Wohnsitz hat, um unter Umständen dessen Rechte danach abmessen zu können. Denn bekanntlich steht das Deutsche Reich mit einer Reihe

von Staaten in einem Vertragsverhältnisse, der sogenannten Internationalen Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums, wonach den Angehörigen und Einwohnern jener Staaten besondere Rechte in Bezug auf das Patentwesen und die verwandten Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes zustehen. Auch mit Oesterreich und Ungarn besteht ein ähnlicher Gegenseitigkeitsvertrag. Es liegt natürlich nichts näher, als dass Angehörige anderer Staaten ihnen nicht zustehende Rechte dadurch zu erschleichen suchen, dass sie die Erfindung unter dem Namen einer Person oder Firma anmelden, die in Deutschland oder in einem der Vertragsstaaten ihren Wohnsitz hat.

Es beruht diese Uebergehung des Erfinders und die Nichterwähnung seiner Rechte in dem Patentgesetz auf der nicht genügenden Beachtung dessen, dass dieses Gesetz ebensowohl die Interessen der Urheber von Erfindungen, wie auch diejenigen der Industrie zu schützen hat. Die Erörterungen, die sich bis jetzt an die Umgestaltung des Patentgesetzes knüpften, haben fast ausschliesslich nur die letztere Seite des Patentschutzes berührt, während die erstere nur gelegentlich berührt worden ist.

Wie bereits erwähnt worden ist, erklärt sich dieser Mangel zum Teil daraus, dass die betreffenden Verhandlungen fast ausschliesslich seitens der Vertreter grosser industrieller Firmen oder grosser industrieller Vereine unter Zuziehung von Rechtsanwälten und Patentanwälten geführt worden sind, während die geistigen Urheber von Erfindungen, also die eigentlichen Erfinder, kaum zu Worte gekommen sind. Deren Rechte scheinen eigentlich nur durch die Persönlichkeit von Hefener-Altenecks, sowie durch die Vertreter des Deutschen Technikerverbandes befürwortet worden zu sein, während man von anderer Seite über ein gewisses theoristisches Wohlwollen kaum hinauskam, im übrigen aber die Frage nach dem Erfinder als recht nebensächlich anzusehen schien [1]).

Durch die Vertreter der grossen Firmen dagegen wurden die Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt, die gerade deren augenblickliches Interesse zu betreffen schienen. Die anwesenden Juristen — fast ausschliesslich Rechtsanwälte — hatten in erster Linie mit den Forderungen jener Firmen zu rechnen, und hatten naturgemäss keine Veranlassung, sich auch mit den nichtvertretenen Erfindern auseinanderzusetzen. Ausserdem wurden die Rechtsanwälte ihrer ganzen

[1]) Vergl. insbesondere Hamburger Kongress 54 bis 59, auch Frankfurter Kongress 9.

Vorbildung nach wesentlich auch von rein formal-juristischen Erwägungen geleitet, die sie vielfach veranlassten, Forderungen zu erheben, die in erster Linie darauf berechnet waren, die Sache vom juristischen Standpunkt aus möglichst zu vereinfachen. Auch hierin lag wiederum ein weiterer Grund, die Rechte des Erfinders nicht zu berücksichtigen, da hierdurch ein neuer Punkt in das System des deutschen Patentrechtes hineingebracht worden wäre, und da dessen Berücksichtigung naturgemäss gegenüber der gegenwärtigen Rechtslage manche Schwierigkeiten gebracht haben würde, die durch die Ausschaltung des Erfinders von vornherein — allerdings in denkbar schlechtester Weise — beseitigt waren.

Die anwesenden Patentanwälte ferner hatten, ebensowohl wie die Rechtsanwälte, in erster Linie mit den anwesenden Vertretern der Industrie zu rechnen und waren in zweiter Linie sehr stark von Auseinandersetzungen in Anspruch genommen, die das Verhältnis von Juristen und Technikern bezüglich der Handhabung des Patentgesetzes und der Schaffung eines Patentgerichtshofes betrafen.

Es wird deshalb angezeigt sein, dass wir hier kurz die Stellung des Erfinders im Patentrechte betrachten.

Die erste Patentgesetzgebung im heutigen Sinne des Wortes hat England aufzuweisen, und es darf deshalb bei Besprechung der eigentlichen Ziele einer solchen Gesetzgebung wohl auf dieses grundlegende Gesetz vom Jahre 1623 verwiesen werden. Danach werden Patente an solche erteilt, die sich als die ersten und wahren Erfinder irgendwelcher Verbesserungen darstellen. Den Erfindern werden auch gleichgeachtet diejenigen Personen, die eine Erfindung vom Auslande her nach England verpflanzen, vorausgesetzt, dass diese in England vorher noch nicht bekannt war.

Wir haben also von vornherein gleich den doppelten Zweck des Gesetzes, die Industrie durch den Schutz für neue Erfindungen zu fördern, wie andererseits auch dem Erfinder ein ausschliessliches Recht auf den Nutzen aus seinem Geisteserzeugnisse zu gewähren. Der letztere Zweck wird an die Spitze gestellt, insofern Erfindungen nur dem Erfinder selber patentiert werden sollen, der erstere dagegen kommt dann besonders zur Geltung, wenn es sich um aus dem Auslande eingeführte Erfindungen handelt. Der englische Staat hatte naturgemäss kein Interesse daran, auch die Rechte ausländischer Erfinder zu schützen, sondern liess es bei solchen dahingestellt, ob derjenige, der die Erfindungen in England einführte, auch wirklich der Erfinder war oder nicht.

Das amerikanische Gesetz beseitigte diese Ausnahme, die zu Ungunsten ausländischer Anmelder gemacht war und verlangte, dass auch Ausländer bei der Anmeldung von Erfindungen einen Eid abzulegen hätten, dass sie die wirklichen Erfinder seien. Die Interessen der industriellen Unternehmungen wurden dadurch vollständig gewahrt, dass es zulässig war, neben dem Antrag auf Patenterteilung an den Erfinder zugleich auch den Antrag auf Uebertragung des Interesses aus dem Patent an irgend jemand anders, also in der Regel an eine industrielle Firma, zu stellen. Jedenfalls aber muss der Name des Erfinders unter allen Umständen öffentlich genannt werden.

Eine amerikanische Patentschrift bildet demnach ein vollständiges Seitenstück zu dem Abdruck eines litterarischen Erzeugnisses, auf dem neben dem Namen des Verfassers, entsprechend demjenigen des Erfinders, auch derjenige des Verlegers, entsprechend der ausbeutenden Firma genannt ist.

In den meisten übrigen Staaten fand man es dagegen für bequemer, dem Anmelder das Patent zu erteilen, stellte aber dabei gewöhnlich den Grundsatz auf, dass der Anmelder bis zum Beweise des Gegenteils als Erfinder gelten solle. Wie sehr diese Annahme eine blosse Fiktion war, geht daraus hervor, dass die betreffenden Patentämter ruhig auch Patente an Firmen erteilen, während doch eine Firma kein Erfinder sein kann. Denn ebenso wie irgend ein anderes Geisteserzeugnis, kann auch eine Erfindung nicht von einer Firma, sondern nur von wirklichen Personen geschaffen werden.

Einen Schritt weiter in der Verneinung der Erfinderrechte ging schliesslich das deutsche Patentgesetz, das das Patent unter allen Umständen nur dem Anmelder erteilt und die Rechte des Erfinders überhaupt nicht einmal erwähnt. Es würde dies, auf die Verhältnisse des Urheberrechts an Schriftwerken übertragen, dahin herauslaufen, dass der Verleger ohne weiteres auch als Verfasser bezeichnet wird. Es würden also z. B. die Werke Goethes, wenn hier dieselben Verhältnisse geherrscht hätten wie jetzt auf dem Gebiete des Patentrechtes, nicht unter dem Namen Goethes, sondern unter dem der Cottaschen Buchhandlung erschienen sein, und man würde nicht davon sprechen, ob etwa dieser oder jener Schriftsteller grösser sei, sondern ob die Schriften dieser oder jener Buchhandlung mehr wert seien.

Das deutsche System wurde nun von der Rechtsprechung noch weiter ausgebaut und führte hier zu der ganz unhaltbaren Anschauung, dass der Erfinder nicht nur kein ausdrücklich anerkanntes, sondern als solcher überhaupt kein Recht an seinen Erfindungen haben solle,

vorausgesetzt, dass sich nicht aus besonderen Umständen eine Ausnahme zu seinen Gunsten ergibt. Es ist infolgedessen schon häufig vorgekommen, dass Patente im Prozesswege dem wirklichen Erfinder abgesprochen und Firmen zugesprochen worden sind, bei denen der Erfinder zu der Zeit angestellt war, als er jene Erfindung machte. Das Reichsgericht nimmt eben an, dass ein Angestellter seine ganze Thätigkeit der betreffenden Person oder Firma verkauft habe, von der er angestellt sei, und dass ihm demnach Rechte aus eigenen Erfindungen nicht zuständen.

Man ist sogar so weit gegangen, eine Anmeldnng auf den Namen des wirklichen Erfinders als eine Verschleierung der Thatsache zu bezeichnen, woher die Erfindung wirklich stamme. So schreibt Ephraim[1]): „Es gibt ein bisweilen sehr wohl benutztes Rechtsmittel, um unter voller Erfüllung der Forderung der Anmeldung auf den wahren Namen des Erfinders die Beziehungen bekannter Etablissements zu der Erfindung zu verdecken. Sobald es sich nämlich um innerhalb der Fabrik entstandene Erfindungen handelt, die von dem Etablissement erworben werden, ist häufig die beste Verschleierung die Anmeldung auf den Namen des wahren Erfinders, dessen Beziehungen zu der Fabrik nicht bekannt sind."

Derartige Folgerungen, die allerdings durchaus auf dem Boden der heute in juristischen Kreisen geltenden Theorie und Praxis stehen, beweisen schliesslich doch nur die Notwendigkeit, dem Erfinder den ihm gebührenden Platz wieder anzuweisen, zumal er diesen doch nur dem geltenden Rechte nach verloren hat, dies aber dem lebendigen Rechtsgefühl durchaus nicht entspricht.

Es ist hier nicht der Ort, ausführlich auf die Stellung des Erfinders in der Patentgesetzgebung einzugehen; in Bezug auf den letzt aufgeführten Punkt sei nur auf einen sehr lesenswerten Aufsatz von E. von Böhmer[2]) verwiesen. Es sei hier nur so viel festgestellt, dass diese Folgerungen, die das Reichsgericht aus dem Schweigen des deutschen Patentgesetzes bezüglich der Rechte des Erfinders zieht, besser als alles andere die Notwendigkeit erweisen, hier Wandel zu schaffen und zu untersuchen, ob es nicht vielmehr ein Hauptfehler des deutschen Patentgesetzes ist, dass es die Erfindungen lediglich als gewerblich verwertbare, nicht aber als Geisteserzeugnisse betrachtet.

---

[1]) Gew. Rechtsschutz 1903, 8, 281.

[2]) Desgl. 329.

Jedenfalls bezeichnet der Antrag von Hefener-Altenecks, den dieser auf dem Frankfurter Kongress gestellt hat, das mindeste, was man hier verlangen kann. Er lautet [1]):

Auf Erteilung eines Patentes hat der Erfinder Anspruch. Als Erfinder gilt bei der Erteilung derjenige, welcher die Erfindung zuerst nach Massgabe dieses Gesetzes angemeldet hat. Der Anspruch auf Erteilung eines Patentes kann übertragen werden. Die Eingehung von Verbindlichkeiten auf Uebertragung künftiger Erfindungen ist zulässig.

Auch auf dem Kölner und auf dem Hamburger Kongress ist diese Frage verhandelt worden. Jedoch wurden die hier zu Gunsten des Erfinderschutzes gestellten Anträge sämtlich abgelehnt [2]). Trotzdem bleibt die Notwendigkeit bestehen, hier einmal etwas Entscheidendes zu tun und auszusprechen, dass der Erfinder der Träger des Patentes sein soll, wenn es einer von diesem zu benennenden Persönlichkeit oder Firma auch gestattet sein solle, in der Patenturkunde neben dem Erfinder als dessen Rechtsnachfolger genannt zu werden. Auch mag § 5, Absatz 3 und 4 des Oesterreichischen Patentgesetzes hier erwähnt werden, worin jedenfalls hier zu beachtende Bestimmungen enthalten sind:

Arbeiter, Angestellte, Staatsbedienstete gelten als die Urheber der von ihnen im Dienste gemachten Erfindungen, wenn nicht durch Vertrag oder Dienstvorschriften etwas anderes bestimmt wurde.

Vertrags- oder Dienstbestimmungen, durch welche einem in einem Gewerbsunternehmen Angestellten oder Bediensteten der angemessene Nutzen aus den von ihm im Dienste gemachten Erfindungen entzogen werden soll, haben keine rechtliche Wirkung.

Der § 3 enthält sodann noch in Absatz 1 eine weitere wichtige Bestimmung, dass nämlich eine spätere Anmeldung den Anspruch auf ein Patent nur begründen kann, soweit die Erfindung nicht Gegenstand eines Patentes eines früheren Anmelders ist und dass bei teilweisem Zutreffen dieser Voraussetzungen ein Patent nur in entsprechender Beschränkung erteilt werden darf. Diese beiden Sätze sind nicht nur dazu bestimmt, den Fall zu regeln, wo zwei Anmeldungen sich gegenseitig teilweise decken, sondern sollen namentlich auch dann Anwendung finden, wenn eine Erfindung nicht ohne die Benutzung einer anderen ausgeführt werden kann. Es sollte das Patentamt aber hierdurch ermächtigt werden, sogenannte Abhängigkeitspatente zu schaffen.

---

[1]) Frankfurter Kongress 83.

[2]) Kölner Kongress 68, Hamburger Kongress 59.

Leider ist indessen diese Absicht des Gesetzgebers durch die Praxis des Reichsgerichtes vereitelt worden, das behauptet hat, dass hier von Abhängigkeitspatenten nicht die Rede sei, und dass insbesondere das Patentamt hieraus nicht das Recht herleiten dürfe, die Abhängigkeit eines Patentes von einem früheren Patente festzustellen. Diese Annahme des Reichsgerichtes, der sich das Patentamt hat fügen müssen, steht in vollkommenem Gegensatz zu den Absichten des Gesetzgebers und bietet ein gutes Bild der in der juristischen Praxis leider vielfach üblichen Art und Weise, Gesetze rein mechanisch zu erklären, ohne den Willen des Gesetzgebers zu erforschen. Dieser letztere lag im vorliegenden Falle ausserdem noch um so klarer vor, als er ausdrücklich in den Motiven zum Gesetze ausgesprochen worden ist.

Es wird Aufgabe einer neuen Bearbeitung des Patentgesetzes sein, die Befugnis des Patentamtes zur Abhängigkeitserklärung von Patenten ausdrücklich in das Gesetz aufzunehmen, um jedem Versuche von vornherein zu begegnen, dieses wichtige Recht durch eine rein an den Wortlaut des Gesetzes sich anlehnende Auslegung wieder aus der Welt zu schaffen. Dabei wäre auch festzusetzen, dass das Patentamt — oder gegebenen Falls der später zu besprechende Patentgerichtshof — nicht nur neu zu erteilende, sondern auf Antrag auch bereits bestehende Patente von anderen für abhängig erklären könne. Es braucht nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, dass das Patentamt zur sachgemässen Behandlung von Abhängigkeitsklagen als eine juristisch-technische Behörde viel eher in der Lage ist, als die ordentlichen Gerichte, deren Mitgliedern ein wirkliches technisches Verständnis der Lage der Sache nach stets mangeln wird.

Der zweite Absatz dieses Paragraphen behandelt den Fall, dass der Anmelder den Gegenstand, um den es sich handelt, jemand anderem unrechtmässigerweise entlehnt hat und dass von diesem Einspruch erhoben wird. Es wäre eigentlich selbstverständlich gewesen, hier zu bestimmen, dass in diesem Falle die Rechte aus der Anmeldung ohne weiteres dem rechtmässigen Besitzer zuzusprechen seien. Statt dessen sieht aber das Gesetz vor, dass dies nur unter einer wesentlichen Einschränkung stattfinden soll. Es wird bestimmt, dass der rechtmässige Inhaber die Erfindung nur mit einer Priorität für sich in Anspruch nehmen darf, die dem Tage vor der Bekanntmachung der zu Unrecht eingereichten Anmeldung entspricht. Da dieser Tag in der Regel mindestens 6 Monate später liegt, als der Tag der Anmeldung selber, so hat der ursprüngliche Inhaber einen Verlust von mindestens 6 Monaten in seinen Prioritätsrechten zu erleiden. Ist also

in der Zwischenzeit zwischen Anmeldung und Auslegung die Erfindung bereits anderweitig bekannt geworden, so hat der rechtsmässige Inhaber sein Anrecht auf die Patentierung verloren, und zwar lediglich aus dem Grunde, weil das Gesetz eine durch nichts gerechtfertigte Prioritätsverschiebung ausspricht. Es liegt natürlich im Interesse eines unrechtmässigen Erwerbers von Patentrechten, in der erwähnten Zwischenzeit womöglich eine Veröffentlichung über den Inhalt der Erfindung vornehmen zu lassen, so dass der ursprüngliche Besitzer dadurch auf alle Fälle um seine Rechte gebracht wird, vorausgesetzt, dass er den im § 3 des Patentgesetzes gewiesenen Weg beschreitet. Dieser Weg ist aber glücklicherweise nicht der einzige, auf dem man wieder in den Besitz einer gestohlenen Erfindung gelangen kann. Will man die Rechte daran sich in vollem Umfange sichern, so kann man auch jetzt schon eine Zivilklage auf Abtretung des aus der Patentanmeldung sich ergebenden Rechtes gegen den Entwender anstrengen.

Bei der Umgestaltung des Patentgesetzes wäre demnach Absatz 2 so zu ändern, dass dem rechtmässigen Inhaber einer Erfindung die vollen Rechte aus einer Anmeldung auch dann ohne jede Verkürzung zufallen, wenn diese von unberechtigter Seite gemacht worden ist.

Es ist übrigens irrtümlicherweise Absatz 2 auch jetzt schon so aufgefasst worden, als ob er die Rechte des Erfinders gegenüber solchen Personen zu sichern bestimmt sei, die ihm diese unrechtmässigerweise entrissen haben. Dass dies nicht der Fall ist, geht schon aus den vorhin gemachten Darlegungen hervor, wie auch im Gesetze nirgends davon die Rede ist, dass „der andere", dem die Erfindung unrechtmässigerweise entnommen sei, gerade mit dem Erfinder zusammenfalle. Dieser „andere" ist vielmehr der Erfindungsbesitzer. Wie bereits bemerkt, hat auch die gerichtliche Praxis dahin entschieden, dass der wirkliche Erfinder wegen unrechtmässiger Entnahme von einem anderen zur Rechenschaft gezogen werden kann, der ein besseres materielles Recht auf dessen Erfindung zu haben glaubt.

§ 4.

Das Patent hat die Wirkung, dass der Patentinhaber ausschliesslich befugt ist, gewerbsmässig den Gegenstand der Erfindung herzustellen, in Verkehr zu bringen, feilzuhalten oder zu gebrauchen. Ist das Patent für ein Verfahren erteilt, so erstreckt sich die Wirkung auch auf die durch das Verfahren unmittelbar hergestellten Erzeugnisse.

Zu dieser Bestimmung ist nichts weiter zu bemerken.

§ 5.

Die Wirkung des Patents tritt gegen denjenigen nicht ein, welcher zur Zeit der Anmeldung bereits im Inlande die Erfindung in Benutzung genommen oder die zur Benutzung erforderlichen Veranstaltungen getroffen hatte. Derselbe ist befugt, die Erfindung für die Bedürfnisse seines eigenen Betriebes in eigenen oder fremden Werkstätten auszunutzen. Diese Befugnis kann nur zusammen mit dem Betriebe vererbt oder veräussert werden.

Die Wirkung des Patents tritt ferner insoweit nicht ein, als die Erfindung nach Bestimmung des Reichskanzlers für das Heer oder für die Flotte oder sonst im Interesse der öffentlichen Wohlfahrt benutzt werden soll. Doch hat der Patentinhaber in diesem Falle gegenüber dem Reich oder dem Staate, welcher in seinem besonderen Interesse die Beschränkung des Patents beantragt hat, Anspruch auf angemessene Vergütung, welche in Ermangelung einer Verständigung im Rechtswege festgesetzt wird.

Auf Einrichtung an Fahrzeugen, welche nur vorübergehend in das Inland gelangen, erstreckt sich die Wirkung des Patents nicht.

Dieser Paragraph regelt zunächst die Rechte des gutgläubigen Vorbenutzers, das heisst desjenigen, der die angemeldete Erfindung unabhängig vom Anmelder auch seinerseits gemacht oder erworben und mit ihrer Ausübung begonnen hatte. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Rechte solcher Erfinder auch in Zukunft gewahrt werden müssen. Dagegen ein Verfahren vorzuschreiben, das, wie in Amerika, die Untersuchung darüber zum Zweck hat, welcher von verschiedenen Erfindern die betreffende Erfindung zuerst gemacht hat, um dann diesem das Patent zu erteilen, dürfte wohl nicht am Platze sein, da dies Verfahren recht umständlich und in seinen Ergebnissen unsicher ist. Eher könnte es sich vielleicht empfehlen, ähnlich wie in Russland, bei gleichzeitig und unabhängig voneinander gemachten Erfindungen das Patent den verschiedenen Erfindern gemeinschaftlich zu erteilen. Jedoch dürfte sich dann nicht empfehlen, die Sache so wie in Russland zu regeln, wonach Gleichzeitigkeit nur dann vorliegt, wenn die Anmeldungen an einem Tage beim Patentamt eingegangen sind.

Da aber bis jetzt noch von keiner Seite Klagen über § 5 Absatz 1 eingelaufen sind, so kann man seinen Inhalt wohl auch dann weiter gelten lassen, wenn im übrigen die Rechte des Erfinders statt derjenigen des Anmelders fortan zur Grundlage des Patentgesetzes gemacht werden.

Im übrigen wäre in einem künftigen Patentgesetz noch auszusprechen, inwiefern die Rechte des Vorbenutzers auch gegenüber solchen Patentanmeldungen anerkannt werden sollen, die aus den mit Deutschland durch die Internationale Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums verbundenen Staaten erfolgen, und bei denen

die Prioritätsfrist der Union in Anspruch genommen wird. Es sind bekanntlich über die Auslegung der einschlägigen Bestimmungen der Union grosse Meinungsverschiedenheiten entstanden, da die Unionsverträge hier recht unklar sind. Davon abgesehen, würde die Erörterung dieser Verhältnisse hier zu weit führen; es sei daher nur im allgemeinen darauf hingewiesen.

Der zweite Absatz betrifft die Erteilung von Zwangslizenzen, sofern eine Benutzung des Patentes im Interesse der öffentlichen Wohlfahrt dienlich erscheint. Sein Inhalt schliesst sich eng an den von § 11 an und wird besser dort besprochen werden.

Der dritte Absatz hat wohl keine Anfechtungen erfahren.

§ 6.

Der Anspruch auf Erteilung eines Patents und das Recht aus dem Patent gehen auf die Erben über. Der Anspruch und das Recht können beschränkt oder unbeschränkt durch Vertrag oder durch Verfügung von Todes wegen auf andere übertragen werden.

In diesem Paragraphen wäre auszusprechen, dass trotzdem in dem Patent in erster Linie der oder die Erfinder zu benennen sind.

§ 7.

Die Dauer des Patents ist 15 Jahre; der Lauf dieser Zeit beginnt mit dem auf die Anmeldung der Erfindung folgenden Tage. Bezweckt eine Erfindung die Verbesserung oder sonstige weitere Ausbildung einer anderen, zu Gunsten des Patentsuchers durch ein Patent geschützten Erfindung, so kann dieser die Erteilung eines Zusatzpatentes nachsuchen, welches mit dem Patent für die ältere Erfindung sein Ende erreicht.

Wird durch die Erklärung der Nichtigkeit des Hauptpatents ein Zusatzpatent zu einem selbständigen Patent, so bestimmt sich dessen Dauer und der Fälligkeitstag der Gebühren nach dem Anfangstage des Hauptpatents. Für den Jahresbetrag der Gebühren ist der Anfangstag des Zusatzpatents massgebend. Dabei gilt als erstes Patentjahr der Zeitabschnitt zwischen dem Tage der Anmeldung des Zusatzpatents und dem nächstfolgenden Jahrestage des Anfangs des Hauptpatents.

In diesem Paragraphen wird die Dauer des Patentes auf 15 Jahre vom Tage nach der Anmeldung der Erfindung an festgesetzt. Gegen die Patentdauer von 15 Jahren lässt sich nicht viel einwenden, obwohl eine Erhöhung auf 17 Jahre wie in Amerika oder auf 20 Jahre wie in Belgien vielleicht wünschenswert wäre; aber leider kommt dieser Zeitraum dem Patentinhaber durchaus nicht vollständig zu gute. Wie wir später sehen werden, beginnt der Schutz für eine Anmeldung erst mit dem Tage der Auslegung der Erfindung; schon hierdurch verliert der Anmelder immerhin mindestens ein halbes Jahr. Weiter aber

wird der Anmelder meistens nicht eher in der Lage sein, seine Erfindung auszubeuten, ehe das Patent thatsächlich erteilt ist, da er nicht weiss, ob nicht schliesslich doch eine Versagung eintritt und er infolgedessen grosse Verluste haben würde. Da nun zwischen Anmeldung und Erteilung in der Regel 1 Jahr, öfters 2 Jahre, manchmal aber auch 6 und 7 Jahre liegen, so geht daraus hervor, dass der wirksame Schutz für eine Erfindung nur 14 bis 15, mitunter aber auch nur 8 bis 9 Jahre beträgt, was entschieden für eine erfolgreiche Ausbeutung des Erfindungsgedankens zu wenig ist. Es wäre zu empfehlen, die Patentdauer, ähnlich wie in Amerika, so auch bei uns, von der Erteilung ab, mindestens aber, wie in Oesterreich, von der Auslegung ab zu rechnen. Jedoch verdient ersteres Verfahren unbedingt den Vorzug. Es ist solchen Vorschlägen zwar entgegengehalten worden, dass die lange Ausdehnung des Patenterteilungsverfahrens immer nur etwas sei, das im Interesse des Erfinders stattfinde, um nämlich dessen Rechte genau und unzweideutig festzustellen, und dass ihm auch dadurch die so wichtige Priorität nicht verloren ginge. Dass dies ein Trugschluss ist, ist ohne weiteres klar, da es viel mehr im Interesse des Erfinders läge, wenn er sofort ein rechtsgültiges Patent bekommen könnte, als wenn er mehrere Jahre darauf warten müsste, und weil die Priorität kein an sich bestehendes Recht, sondern nur die thatsächliche Feststellung eines Einreichungsdatums bedeutet.

Die Einrichtung der Zusatzpatente hat wohl zu keinen Klagen Veranlassung gegeben. Dies ist um so weniger der Fall, als jedermann statt dieses Zusatzpatentes auch ein selbständiges Patent für die betreffende Verbesserung nachsuchen kann. Dagegen wäre es vielleicht dem Charakter des Zusatzpatentes entsprechend, wenn darauf hingewiesen werden würde, dass die Zusatzanmeldung nicht so strenge auf Erfindungseigenschaft geprüft werden müsste, als eine Anmeldung zum Hauptpatent. Das heisst, an sich neu soll auch eine als Zusatz angemeldete Erfindung sein, aber andererseits braucht ihr selbständiger Wert nicht gross zu sein, sondern es genügt hier wohl auch, wenn lediglich irgend eine, wenn auch nur kleine und handwerksmässige Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Apparates oder Verfahrens angegeben ist. Auch der Wortlaut des Gesetzes spricht für diese, freilich von der heutigen Praxis nicht geteilte Auffassung. Ferner liegt die Erleichterung einer Zusatzpatenterteilung durchaus im Interesse des Patentinhabers, ohne demgegenüber in die Interessen anderer irgendwie einzugreifen.

Wird durch das vorzeitige Erlöschen des Hauptpatentes ein Zusatzpatent zu einem selbständigen Patent, so ergeben sich verschiedene Fragen, bezüglich deren Beantwortung Zweifel herrscht. Als Grund des vorzeitigen Erlöschens eines Hauptpatentes ist im Gesetze lediglich Nichtigkeitserklärung angegeben; es wäre auszusprechen, dass auch Verzicht auf das Hauptpatent das Zusatzpatent selbständig macht und es nicht erlöschen lässt. Auch der Fall wäre zu regeln, dass ein Hauptpatent mehrere Zusatzpatente enthält, und es wäre zu entscheiden, ob sie dann sämtlich Hauptpatente werden, oder ob das erste Zusatzpatent Hauptpatent wird, während die anderen von diesem abhängig werden. In der Praxis ist die Frage neuerdings im ersteren Sinne entschieden worden, da mit dem Hauptpatent das die Zusatzpatente zusammenhaltende Band wegfällt. Dagegen liegt es im Interesse des Patentinhabers, der nicht zu gerne die hohen Patentgebühren mehrmals bezahlen möchte, dass die Antwort nach der zweiten Richtung hin ausfällt. Aus letzterem Grunde ist auch die Praxis häufig zu beobachten, Zusatzpatente nicht zu einem Hauptpatent, sondern zu einem Zusatzpatent zu nehmen, mit dem sie dann bei etwaigem vorzeitigen Erlöschen des Hauptpatentes verbunden bleiben.

An § 7 wünscht der Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums nach einem Beschluss des Kölner Kongresses eine Bestimmung angefügt zu sehen, über die er sich folgendermassen ausspricht [1]):

Es ist zwischen §§ 7 und 8 des Patentgesetzes ein neuer Paragraph einzuschalten, laut welchem der Patentanmelder jederzeit einschränkende Abänderungen seines Patentes beantragen kann, wobei diese Anträge wie Patentanmeldungen behandelt werden sollen.

Dieser Beschluss stellt sich als eine Forderung nach einem Verfahren dar, das einem in England und Amerika geübten Brauche entspricht. Man kann jedoch nicht behaupten, dass die vorgeschlagene Lösung glücklich gewählt sei, da die einschränkende Abänderung auf dem angegebenen Wege viel zu umständlich und zu gefährlich ist, um praktisch werden zu können. Wenn das abgeänderte Patent wiederum wie eine neue Patentanmeldung behandelt und den Klippen des Prüfungs- und Einspruchsverfahrens von neuem ausgesetzt werden soll, so ist es viel einfacher, die einschränkende Abänderung des Patentes auf dem Wege zu bewirken, dass man von seiten einer be-

[1]) Kölner Kongress 72.

freundeten Partei eine Nichtigkeitsklage anstellen lässt und sich darin so viel abzuerkennen beantragt, wie man gestrichen zu sehen wünscht.

Will man sich die Möglichkeit einschränkender Abänderungen vorbehalten, so wird es genügen, zu bestimmen, dass durch die Nichtigkeitsabteilung des Kaiserlichen Patentamtes oder durch eine andere geeignete Instanz festgestellt werde, dass die beantragte Abänderung wirklich nur eine Verminderung des Patentinhaltes darstelle und nicht an Stelle dessen irgend etwas anderes setzt.

Inwiefern es übrigens wünschenswert sein könnte, ein Patent in ein Gebrauchsmuster zu verwandeln, und auch auf diese Weise gegebenen Falls auf einen Teil des darin liegenden Schutzes Verzicht leisten zu können, darüber wird im letzten Absatz noch gesprochen werden.

§ 8.

Für jedes Patent ist vor der Erteilung eine Gebühr von 30 Mark zu entrichten (§ 24 Absatz 1).

Mit Ausnahme der Zusatzpatente (§ 7) ist ausserdem für das Patent mit Beginn des zweiten und jedes folgenden Jahres der Dauer eine Gebühr zu entrichten, welche das erste Mal 50 Mark beträgt und weiterhin jedes Jahr um 50 Mark steigt.

Diese Gebühr (Absatz 2) ist innerhalb 6 Wochen nach der Fälligkeit zu entrichten. Nach Ablauf der Frist kann die Zahlung nur unter Zuschlag einer Gebühr von 10 Mark innerhalb weiterer 6 Wochen erfolgen.

Einem Patentinhaber, welcher seine Bedürftigkeit nachweist, können die Gebühren für das erste und zweite Jahr der Dauer des Patents bis zum dritten Jahre gestundet und, wenn das Patent im dritten Jahr erlischt, erlassen werden.

Die Zahlung der Gebühren kann vor Eintritt der Fälligkeit erfolgen. Wird auf das Patent verzichtet oder dasselbe für nichtig erklärt oder zurückgenommen, so erfolgt die Rückzahlung der nicht fällig gewordenen Gebühren.

Durch Beschluss des Bundesrates kann eine Herabsetzung der Gebühren angeordnet werden.

Dieser Paragraph regelt die Gebührenfrage. Der Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums hat in dieser Hinsicht auf der Kölner Versammlung folgende Beschlüsse gefasst:

„Es wird festgestellt, dass die Patentgebühr in ihrer heutigen Höhe eine übermässige Belastung der Erfinder darstellt, und dass eine erhebliche Herabsetzung erwünscht ist“ [1]).

„Wird eine Erfindung erst nach Ablauf eines Jahres vom Tage der Anmeldung derselben an ausgelegt, so sind ausser der Gebühr des § 8 Absatz 1 des Patentgesetzes nur die Gebühren für die Zeit von der Erteilung

[1]) Kölner Kongress 74; fast einstimmig.

des Patentes an zu entrichten. Ihre Höhe bemisst sich nach dem Zeitpunkt der Anmeldung der Erfindung“ [1]).

Man darf mit diesem letzteren Beschlusse jedenfalls insoweit übereinstimmen, als er eine Ermässigung der Patentgebühren herbeiführen will, muss aber andererseits sagen, dass er nicht weit genug geht. Es wäre auszusprechen, dass die Patentgebühren nur vom Tage der Patenterteilung an zu entrichten wären; sollte dies nicht zu erreichen sein, so wären sie — wie auch in Oesterreich — wenigstens nur vom Tage der Patentauslegung an zu bezahlen, entsprechend dem, was zu § 7 über die Patentdauer gesagt worden ist. Dabei würde sich aber die Höhe der Gebühren nicht vom Tage der Anmeldung, sondern nur vom Tage der Erteilung oder Auslegung ab zu richten haben.

Ueberdies ist auch die Höhe der Gebühren an sich gerade in Deutschland so ausserordentlich gross, dass deren Herabsetzung dringend wünschenswert wäre. Es ist nicht zu erwarten, dass die im letzten Absatz von § 8 vorgesehene Verordnung des Bundesrates ergehen wird, die die Patentgebühren herabsetzt. Es ist deshalb besser, in das Gesetz die Bestimmung aufzunehmen, dass diese auf einen gewissen Betrag zu ermässigen wären. Beispielsweise wären Patentgebühren, die im ersten Jahre 20 Mark betragen und jedes Jahr um 20 Mark steigen, auch noch hoch genug. Ueberdies ist zu berücksichtigen, dass das Patentamt dem Reiche jährlich 2½ Millionen Mark Reingewinn einbringt und dass es doch keine Anstalt zur Besteuerung, sondern nur eine solche zur Beurteilung und Eintragung von Erfindungen sein soll. Auf keinen Fall dürften deshalb die Patentgebühren so hoch sein, dass sie mehr als die Kosten des Patentamtes aufbringen. In ihrer jetzigen Höhe wirken sie geradezu als ein Abschreckungsmittel für den Patentinhaber, der dadurch oft genötigt ist, seine an sich oft recht wertvolle Erfindung vorzeitig fallen zu lassen, weil es ihm nicht rasch genug gelungen ist, die Mittel zu deren Ausbeutung zu finden. Die Höhe der Patentgebühren wird sich also am besten nach den Unterhaltungskosten des Patentamtes richten. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass eine Herabsetzung dieser Gebühren einerseits ein Steigen der Patentanmeldungen, andererseits eine längere Lebensdauer der bereits erteilten Patente zur Folge haben wird.

Gegen die Stundung der Patentgebühren für unbemittelte Erfinder ist nichts einzuwenden; bei der jetzigen Höhe der Gebühren

[1]) Desgl. 76 und 139; Stimmenverh. 32 : 29.

wäre es vielleicht zweckmässig, die Stundungsmöglichkeit auch für eine längere Zeit als für die ersten zwei Jahre der Patentdauer zu gewähren; bei Herabsetzung der Patentgebühren verliert diese Frage viel von ihrer jetzigen Wichtigkeit. Uebrigens wäre auch zu erwägen, ob nicht ähnlich wie in Oesterreich [1]) so bei uns auch eine Stundung der Patentanwaltsgebühren ausgesprochen werden könnte, eine Frage, die andererseits wieder mit dem Erlass einer Gebührenordnung für Patentanwälte in engem Zusammenhange steht und auf die wir daher hier nur hinweisen wollen.

§ 9.

Das Patent erlischt, wenn der Patentinhaber auf dasselbe verzichtet, oder wenn die Gebühren nicht rechtzeitig bei der Kasse des Patentamts oder zur Ueberweisung an dieselbe bei einer Postanstalt im Gebiete des Deutschen Reichs eingezahlt sind.

Hier ist vielleicht hinter dem Worte Gebühren der Zusatz zu machen „oder deren Wert", da es gelegentlich vorkommt, dass auswärts wohnende Patentinhaber statt baren Geldes einen Chek einsenden, und da dessen Wert bis jetzt erst dann als eingegangen angesehen wird, wenn der Chek seitens der Reichsbank dem Patentamt gutgeschrieben worden ist. Nach den öfteren Hinweisungen des Patentamtes in dieser Richtung zu schliessen, scheint schon mehrfach ein vorzeitiger Verfall von Patenten durch diese Umstände veranlasst worden zu sein.

§ 10.

Das Patent wird für nichtig erklärt, wenn sich ergibt:

1. dass der Gegenstand nach §§ 1 und 2 nicht patentfähig war,
2. dass die Erfindung Gegenstand des Patents eines früheren Anmelders ist,
3. dass der wesentliche Inhalt der Anmeldung den Beschreibungen, Zeichnungen, Modellen, Gerätschaften oder Einrichtungen eines anderen oder einem von diesem angewendeten Verfahren ohne Einwilligung desselben entnommen war.

Trifft eine dieser Voraussetzungen (1 bis 3) nur teilweise zu, so erfolgt die Erklärung der Nichtigkeit durch entsprechende Beschränkung des Patents.

Dieser Paragraph enthält die Gründe, aus denen ein Patent für nichtig erklärt werden kann und hat zu manchen Wünschen Veranlassung gegeben. Was Ziffer 1 anbetrifft, so wären die hier gemeinten Gründe dahin einzeln aufzuführen, dass Patente nur dann für nichtig erklärt werden dürfen, wenn die Erfindung entweder nicht neu ist, oder wenn sie den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderläuft, oder wenn

[1]) Oesterr. Ministerialver. v. 15. Sept. 1898, Nr. 163, § 1.

sie Nahrungsmittel u. s. w. betrifft, ohne ein bestimmtes Verfahren zu deren Herstellung anzugeben. Hierdurch würden zwei Punkte ausgeschieden, die bis jetzt auch geeignet sind, ein Patent für nichtig erklären zu lassen, nämlich der Mangel einer Erfindungseigenschaft und der Mangel einer gewerblichen Verwertbarkeit.

Was den Mangel an Erfindungseigenschaft anbetrifft, so ist dies eine sehr schwierige Frage, die nicht mit der Frage der Neuheit verwechselt werden darf. Wenn eine Erfindung neu ist, so braucht sie darum nicht immer auch schon eine Erfindung im strengsten Sinne des Wortes zu sein, das heisst, eine Erfindung, die gegen das bisher Bekannte einen erheblichen Fortschritt darstellt, und die aus dem Rahmen derjenigen Massnahmen heraustritt, die im Bereiche der sogenannten gewöhnlichen handwerksmässigen oder gewerblichen Kunstgriffe liegen. Die Erfindung in diesem strengsten Wortsinne soll etwas Neues besitzen, das nicht jeder beliebige andere auch hätte anordnen können, wenn er vor die Aufgabe gestellt gewesen wäre, ein Werkzeug, einen Apparat oder ein Verfahren zu irgend einem Zwecke herzustellen oder umzuformen. Besteht die Erfindung aus einer Vereinigung verschiedener an sich bekannter Teile oder Massnahmen, so wird zugleich verlangt, dass die Vereinigung dieser verschiedenen Massnahmen eine anders geartete oder grössere Wirkung hervorrufen müsse, als es der Fall gewesen wäre, wenn jeder einzelne der die Erfindung zusammensetzenden Teile für sich verwandt worden wäre.

Namentlich soll die Ersetzung irgendwelcher Teile in einem System durch ähnliche Teile von ähnlichen Eigenschaften, das ist die Einführung sogenannter mechanischer oder chemischer Aequivalente, keine Erfindung darstellen, ausgenommen den Fall, dass diese scheinbaren Aequivalente gerade mit einer Eigenschaft wirken, mit der das ursprünglich angewendete Mittel nicht zur Geltung gekommen ist oder kommen könnte. Es wäre also z. B. der Ersatz von Essigsäure durch Ameisensäure oder derjenige von Nieten durch Schrauben nur dann eine Erfindung, wenn dadurch ganz besondere, nicht vorauszusehende Wirkungen erzielt worden wären.

Es liegt auf der Hand, dass es sehr schwierig ist, festzustellen, ob im einzelnen Falle wirklich eine Erfindung oder nur eine blosse, von jedem Fachmann leicht auszuführende Zweckmässigkeitsmassnahme vorgelegen hat. Es ist aus diesem Grunde wohl nicht als gerechtfertigt anzusehen, wenn das Fehlen einer Erfindungseigenschaft in diesem strengen Sinne des Wortes zur Grundlage einer Nichtigkeits-

klage gemacht werden kann, zumal natürlich, je mehr man sich von dem Zeitpunkte der Erfindung selber entfernt, es selbst für den Fachmann immer schwieriger wird, zu verstehen, warum nicht jeder beliebige andere auch auf die betreffenden, unter Umständen an sich sehr unbedeutenden und doch ausserordentlich wichtigen Massnahmen gekommen ist. Das Bestehenlassen dieses Nichtigkeitsgrundes bedeutet eine ungerechtfertigte Härte gegen den Erfinder oder dessen Rechtsnachfolger. Es ist deshalb in erster Linie vorzuschlagen, dass das Fehlen einer Erfindungseigenschaft überhaupt nicht zum Grunde einer späteren Patentanfechtung gemacht werden könne. Wir sind hiermit gerade zu dem Gegenteil einer Forderung gelangt, die seitens der Kommission dem Frankfurter Kongress vorgelegt worden war und die lautete:

Die Prüfung auf litterarische Neuheit im Anmeldestadium ist beizubehalten; die Prüfung auf Patentwürdigkeit und gewerbliche Verwertbarkeit ist in das Nichtigkeitsverfahren zu verlegen.

Dieser Vorschlag ist von dem Kongress mit Recht abgelehnt worden [1]), weil er einen wesentlichen Teil des Vorprüfungsverfahrens beseitigt und damit dessen Wert ausserordentlich eingeschränkt haben würde. Er würde dies getan haben zu Gunsten einer häufigeren Anwendung des Nichtigkeitsverfahrens und damit zu Ungunsten des Erfinders, der dadurch in der Sicherheit seiner Rechte wesentlich beschränkt worden wäre. Ganz im Gegenteil schlagen wir vor, die bisherigen Grundsätze bei der Vorprüfung beizubehalten, und namentlich auch auf Vorliegen eines genügenden Erfindungsgedankens zu prüfen, freilich hierbei mit möglichster Schonung für den Erfinder zu verfahren. Sollte etwa bei dieser Prüfung etwas übersehen sein, was leicht möglich ist, da hier persönliches Ermessen sehr viel entscheidet, so soll der Erfinder auch durch eine Nichtigkeitsklage nicht in dem Genuss seines Rechtes gestört werden, dieses vielmehr ungeschmälert weiter besitzen dürfen. Erweist sich die Erfindung in diesem Falle trotz des geringen darin verkörperten Fortschrittes als wertvoll, so haben Erfinder und Allgemeinheit gleichermassen einen Nutzen davon; erweist sich dagegen das Patent als wertlos, so wird es doch vom Erfinder selber bald aufgegeben werden.

Das höchste, was man einräumen könnte, wäre die Möglichkeit, das betreffende Patent im Wege der Zurücknahmeklage anzufechten; überhaupt wird es sich in Zweifelsfällen empfehlen, der Zurücknahmeklage

[1]) Frankfurter Kongress 6 und 26; Stimmenverh. 31 : 59.

gegenüber dem Nichtigkeitsverfahren einen grösseren Raum anzuweisen, als es bis jetzt der Fall ist.

Unter Umständen wäre statt einer Vernichtung oder Zurücknahme von Patenten aus dem Grunde mangelnder Erfindungseigenschaft vielleicht auch eine Umwandlung in Gebrauchsmuster zu empfehlen, vorausgesetzt, dass es sich um solche Gegenstände handelt, die dem Gebrauchsmusterschutz unterliegen. Näheres hierüber soll noch im letzten Abschnitt gesagt werden, wo über den Gebrauchsmusterschutz und seine Beziehung zum Patentwesen gesprochen werden wird.

Ebenfalls dürfte auch der Mangel an gewerblicher Verwertbarkeit am besten aus den Gründen für die Anstrengung der Nichtigkeitsklage verschwinden. Wenn es oft schwierig ist, in gewissen Fällen das Vorhandensein eines genügenden Erfindungsgedankens klar zu bejahen oder zu verneinen, so lässt sich über die gewerbliche Verwertbarkeit von vornherein oft kaum etwas sagen. Manche Erfindung, die auf dem Papier ausserordentlich wichtig zu sein scheint, geht nachher in der Praxis wegen irgend einer Kleinigkeit nicht, und umgekehrt wird manche Erfindung sich als ausführbar erweisen, die zunächst nur eine Spielerei oder gar eine Unmöglichkeit schien. Es kommt hinzu, dass solche Erfindungen, die gewerblich nicht verwertbar sind, ausser dem Patentinhaber selber doch niemand weiteres einen Schaden zufügen können, da niemand dadurch in dem Betrieb eines Gewerbes gehindert wird. Es fällt also hierbei das öffentliche Interesse weg, das für die Eintragung einer Nichtigkeitsklage die unbedingte Voraussetzung bilden muss.

Aus dem gleichen Grunde würde es sich auch nicht einmal empfehlen, den Mangel gewerblicher Verwertbarkeit selbst zur Voraussetzung einer Zurücknahmeklage zu machen, obschon dies Verfahren hier immer noch eher angebracht wäre.

Was nunmehr Punkt 2 anbetrifft, so besagt dieser, dass die Erfindung nicht Gegenstand des Patentes eines früheren Anmelders sein darf. Es wird hier ausdrücklich festgestellt, dass das Patent des früheren Anmelders noch bestehen muss. Dies geht ohne weiteres aus dem Worte „ist“ hervor und entspricht auch dem Sinne der Motive. Der Anwendungskreis dieser Bestimmung ist einmal der, dass das ältere Patent für das später zu erteilende Patent ein Abhängigkeitsverhältnis begründen solle, und zweitens der, dass das ältere Patent ein Geheimpatent (vergl. § 19 Absatz 2 des Patentgesetzes) ist. Da Geheimpatente nicht veröffentlicht werden dürfen und demgemäss bei sonstiger Geheimhaltung des Erfindungsgegenstandes nicht den Charakter

einer Vorveröffentlichung oder öffentlichen Vorbenutzung haben können, so ist eine Bestimmung nötig gewesen, um diese Geheimpatente als Grund gegen die Erteilung gleicher Patente auf den nämlichen Gegenstand anzuführen.

Von diesen beiden Zielen des Satzes 1 ist der zweite wohl noch nicht praktisch geworden und auch wohl kaum in der Litteratur besprochen gewesen. Dagegen hatte die Möglichkeit, nach § 3 Absatz 1 Satz 2 Abhängigkeitspatente zu erteilen, und nach § 10 Absatz 1 Ziffer 2 solche Abhängigkeitserklärungen später aussprechen zu lassen, eine grosse Wichtigkeit für die Industrie. Leider hat das Reichsgericht, wie schon zu der ersteren Gesetzesstelle bemerkt, den Sinn dieser Bestimmung in einer ganz anderen Richtung gesucht. Das Reichsgericht hat nämlich dahin entschieden, diese Gesetzesstelle sei so zu verstehen, dass danach der Inhalt eines früher veröffentlichten Patentes ohne weiteres Grund zu einer Nichtigkeitsklage geben könne, auch wenn nach 5 Jahren (vergl. § 28 Absatz 3) die Klage aus § 10 Ziffer 1 nicht mehr zulässig sei. Wir werden auf diesen Gegenstand bei § 28 noch zurückkommen.

Was Ziffer 3 anbetrifft, so ist deren Inhalt schon bei § 2 Abs. 2 gestreift worden; es liegt jedenfalls nicht im Interesse des rechtmässigen Patentbesitzers, das ihm entwendete Patent für nichtig erklären zu lassen, sondern er wird es vorziehen, gegen den unberechtigten Inhaber die Klage auf Uebertragung der Patentrechte anzustrengen.

Ein weiterer Nichtigkeitsgrund ist in diesem Paragraphen nicht erwähnt, spielt aber dafür in der Rechtsprechung eine wichtige Rolle. Während sonst fast allgemein angenommen wird, dass das Patentgesetz die Nichtigkeitsgründe erschöpfend aufführt und die Herbeiziehung anderer Gründe für die Nichtigkeitserklärung eines Patentes nicht zulässt, so hat das Reichsgericht neuerdings den Grundsatz aufgestellt, dass auch ein wesentlicher Mangel im Patenterteilungsverfahren die Nichtigkeit des Patentes begründe. Dieser Grundsatz führt zu recht unangenehmen Folgerungen, da er die Prüfung nicht auf den Inhalt der gedruckt vorliegenden Patenturkunde beschränkt, sondern es gestattet, das ganze Patenterteilungsverfahren daraufhin zu durchsuchen, ob nicht irgendwo ein Mangel zu bemerken ist, der geeignet sein könnte, das Patent nichtig zu machen.

So entschied das Reichsgericht z. B. dahin [1]), dass bei einer, den ganzen Patentgegenstand erfassenden Nichtübereinstimmung zwischen

[1]) Am 11. Juli 1900; Bl. f. P.-, M.- u. Z.-Wesen 1900, 6, 392.

dem Erteilungsbeschluss und der bekannt gemachten Anmeldung überhaupt ein Patent nicht als erteilt gelten kann, weil, was gewährt, nicht öffentlich begehrt, und was öffentlich begehrt, nicht gewährt worden sei. Entsprechend sei auch zu urteilen, wenn der Patenterteilungsbeschluss gegenüber dem Inhalt der öffentlich ausgelegten Anmeldung wesentliche Aenderungen enthalte; es sei dann wenigstens auf teilweise Nichtigkeitserklärung des Patentes zu erkennen.

Es ist im höchsten Grade bedenklich, auf diese Weise das Patent auch noch aus anderen Gründen angreifbar zu machen, als denjenigen, die aus dem Inhalte der Patenturkunde selber abgeleitet werden können. Da es bekanntlich öfter der Fall ist, dass der Inhalt der letzteren gegenüber dem Wortlaute der ausgelegten Anmeldung mehr oder weniger erhebliche Aenderungen zeigt, so ist damit für zahlreiche Patente ein Nichtigkeitsgrund gegeben, die ihrem sonstigen Inhalte nach unangreifbar gewesen wären. Es ist deshalb wohl in § 10 eine Bestimmung aufzunehmen, wonach andere Nichtigkeitsgründe als die hier aufgeführten nicht geltend gemacht werden dürfen.

§ 11.

Das Patent kann nach Ablauf von 3 Jahren, von dem Tage der über die Erteilung des Patents erfolgten Bekanntmachung (§ 27 Absatz 1) gerechnet, zurückgenommen werden:

1. wenn der Patentinhaber es unterlässt, im Inlande die Erfindung in angemessenem Umfange zur Ausführung zu bringen oder doch alles zu thun, was erforderlich ist, um diese Ausführung zu sichern;
2. wenn im öffentlichen Interesse die Erteilung der Erlaubnis zur Benutzung der Erfindung an andere geboten erscheint, der Patentinhaber aber gleichwohl sich weigert, diese Erlaubnis gegen angemessene Vergütung und genügende Sicherstellung zu erteilen.

Hierin wird die Zurücknahme des Patentes erörtert, die sich von der Nichtigkeit dadurch unterscheidet, dass das Patent erst vom Zeitpunkt der Zurücknahme an erlischt, während es bei der Nichtigkeitserklärung als von Anfang an rechtsungültig angesehen wird. Zu diesem Paragraphen hat der Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums folgende Beschlüsse gefasst:

„Es ist wünschenswert, § 11 Absatz 1 Ziffer 1 folgendermassen zu fassen [1]):

Das Patent kann nach Ablauf von 3 Jahren, von dem Tage der über die Erteilung des Patents erfolgten Bekanntmachung (§ 27 Absatz 1) an gerechnet, zurückgenommen werden:

[1]) Kölner Kongress 81, mit grosser Mehrheit.

1. Wenn der Patentinhaber es unterlässt, im Inlande die Erfindung in angemessenem Umfange zur Ausführung zu bringen oder doch das zu dieser Ausführung Erforderliche zu sichern, ohne für seine Unthätigkeit genügende Entschuldigungsgründe anführen zu können.

Als Entschuldigungsgründe sind auch die in der Person des Patentinhabers liegenden Hinderungsgründe, sowie solche von seinem Willen unabhängige, besondere Umstände zu berücksichtigen, durch welche seine Unthätigkeit gerechtfertigt wird. Als solche gelten insbesondere: Krankheit, Vermögenslosigkeit, vergebliche Lizenzanerbietungen.

Es ist wünschenswert, § 11 Nr. 2 folgendermassen zu fassen [1]):

Wenn im öffentlichen Interesse die Erlaubnis zur Benutzung der Erfindung an andere geboten erscheint, so kann der Patentinhaber gezwungen werden, diese Erlaubnis gegen eine angemessene Entschädigung und genügende Sicherstellung zu erteilen."

Man kann diesen Beschlüssen wohl nur zustimmen, zumal die vorgeschlagene Fassung von Ziffer 1 dem Bestreben zur Milderung des Ausübungszwanges entspricht, das in der neueren Zeit überall hervorgetreten ist, und das auch in den internationalen Verträgen seinen Ausdruck gefunden hat. Die für Ziffer 2 vorgeschlagene Fassung entspricht ferner auch der Bestimmung in § 5 Absatz 2 des Gesetzes und macht diese überflüssig.

Vom Mangel an Erfindungseigenschaft oder von dem an gewerblicher Verwertbarkeit als Zurücknahmegründen wurde bereits beim vorigen Paragraphen gesprochen.

§ 12.

Wer nicht im Inlande wohnt, kann den Anspruch auf die Erteilung eines Patentes und die Rechte aus dem Patent nur geltend machen, wenn er im Inlande einen Vertreter bestellt hat. Der letztere ist zur Vertretung in dem nach Massgabe dieses Gesetzes stattfindenden Verfahren, sowie in den das Patent betreffenden bürgerlichen Rechtsstreitigkeiten und zur Stellung von Strafanträgen befugt. Der Ort, wo der Vertreter seinen Wohnsitz hat, und in Ermangelung eines solchen der Ort, wo das Patentamt seinen Sitz hat, gilt im Sinne des § 24 der C.P.O. als der Ort, wo sich der Vermögensgegenstand befindet.

Unter Zustimmung des Bundesrats kann durch Anordnung des Reichskanzlers bestimmt werden, dass gegen die Angehörigen eines ausländischen Staates ein Vergeltungsrecht zur Anwendung gebracht werde.

Dieser Paragraph handelt zunächst von den Vertretern im Inlande wohnender Patentinhaber oder Anmelder. Es wäre hier statt der blossen Erwähnung eines Vertreters zu bemerken, dass dieser Vertreter ein Patentanwalt sein muss; vielleicht wäre hier überhaupt der

[1]) Kölner Kongress 82, 139, mit grosser Mehrheit.

passende Ort, zu bestimmen, dass auch im Inlande wohnende Anmelder und Patentinhaber sich eines Vertreters bedienen können, und dass dieser ein Patentanwalt sein muss. Ausser eingetragenen Patentanwälten wären ausnahmsweise nur noch solche Personen als Vertreter zuzulassen, die dem Präsidenten des Patentamtes — oder der Prüfungskommission — gegenüber ihre demnächstige Eintragung in die Liste der Patentanwälte genügend wahrscheinlich gemacht und daraufhin eine besondere Erlaubnis erhalten haben [1]).

Sodann bestimmt Absatz 2, dass unter Zustimmung des Bundesrates angeordnet werden kann, dass gegen Angehörige eines ausländischen Staates ein Vergeltungsrecht zur Anwendung kommen soll. Dieser Absatz ist ebensowenig in die Praxis übergegangen, wie Absatz 6 von § 8. Es wäre eine Bestimmung dringend zu empfehlen, wonach den Angehörigen solcher Staaten die Rechte aus dem deutschen Patentgesetz nicht zustehen, die selbst kein Patentgesetz haben, und es wäre hinzuzufügen, dass, wenn diese Voraussetzung nur teilweise zutrifft, dass dann die betreffenden Ausländer nur insoweit ein deutsches Patent erhalten können, als auch ihr Heimatsstaat ein solches gewährt. Hierdurch wären ohne weiteres Staaten, wie die Niederlande, Rumänien u. s. w., überhaupt vom Patentschutze in Deutschland ausgeschlossen, während die Angehörigen der Schweiz von dem Patentschutze für chemische Verfahren und dergleichen zurückgewiesen würden. Dass eine solche Bestimmung den internationalen Verträgen zuwiderlaufen würde, die vollständige Gegenseitigkeit festsetzen, kann nicht zugegeben werden. Es entspricht vielmehr ohne weiteres der Gegenseitigkeit, wenn Angehörige eines Staates im Auslande ebenso gut gestellt sind, wie in ihrem Heimatslande selber. Die Ausländer in Deutschland besser zu stellen, als sie es zu Hause haben, hat wirklich keinen Sinn. Eine derartige Bestimmung würde bald den bekannten Fabriken in Basel, Roermond u. s. w. nahe legen, bei ihren Regierungen um schleunigste Einführung vollständigen Patentschutzes vorstellig zu werden.

D. Patentamt.

§ 13.

Die Erteilung, die Erklärung der Nichtigkeit und die Zurücknahme der Patente erfolgt durch das Patentamt.

Das Patentamt hat seinen Sitz in Berlin. Es besteht aus einem Präsidenten, aus Mitgliedern, welche die Befähigung zum Richteramt oder zum höheren Ver-

[1]) Oesterr. Ministerialv. v. 15. Sept. 1898, Nr. 161, § 12.

waltungsdienst besitzen (rechtskundige Mitglieder), und aus Mitgliedern, welche in einem Zweige der Technik sachverständig sind (technische Mitglieder). Die Mitglieder werden, und zwar der Präsident auf Vorschlag des Bundesrats, vom Kaiser ernannt. Die Berufung der rechtskundigen Mitglieder erfolgt, wenn sie im Reichs- oder Staatsdienst ein Amt bekleiden, auf die Dauer dieses Amts, anderenfalls auf Lebenszeit. Die Berufung der technischen Mitglieder erfolgt entweder auf Lebenszeit oder auf 5 Jahre. In letzterem Falle finden auf sie die Bestimmungen in § 16 des Gesetzes, betreffend die Rechtsverhältnisse der Reichsbeamten, vom 31. März 1873 keine Anwendung.

Zu diesem Paragraphen wäre der Wunsch auszusprechen, dass das Patentamt ausschliesslich mit hauptamtlichen Mitgliedern besetzt werden möge. Eine solche Massregel stellt nur ein Fortschreiten auf der durch das Patentgesetz von 1891 eingeschlagenen Bahn dar, wie es denn auch dem Charakter des Patentamtes als einer unparteiischen Behörde entspricht, dass seine Mitglieder durch keine anderen Rücksichten irgend welcher Art gebunden sein dürfen.

§ 14.

In dem Patentamt werden

1. Abteilungen für die Patentanmeldungen (Anmeldeabteilungen),
2. eine Abteilung für die Anträge auf Erklärung der Nichtigkeit oder auf Zurücknahme von Patenten (Nichtigkeitsabteilung),
3. Abteilungen für die Beschwerden (Beschwerdeabteilungen)

gebildet.

In den Anmeldeabteilungen dürfen nur solche technische Mitglieder mitwirken, welche auf Lebenszeit berufen sind. Die technischen Mitglieder der Anmeldeabteilungen dürfen nicht in den übrigen Abteilungen, die technischen Mitglieder der letzteren nicht in den Anmeldeabteilungen mitwirken.

Die Beschlussfähigkeit der Anmeldeabteilungen ist durch die Anwesenheit von mindestens drei Mitgliedern bedingt, unter welchen sich zwei technische Mitglieder befinden müssen.

Die Entscheidungen der Nichtigkeitsabteilung und der Beschwerdeabteilungen erfolgen in der Besetzung von zwei rechtskundigen und drei technischen Mitgliedern. Zu anderen Beschlussfassungen genügt die Anwesenheit von drei Mitgliedern.

Die Bestimmungen der Civilprozessordnung über Ausschliessung und Ablehnung der Gerichtspersonen finden entsprechende Anwendung.

Zu den Beratungen können Sachverständige, welche nicht Mitglieder sind, zugezogen werden; dieselben dürfen an den Abstimmungen nicht teilnehmen.

Hier wäre vielleicht anzufügen, dass von Zeit zu Zeit zu veröffentlichen ist, wie die Abteilungen des Patentamtes besetzt sind, und für welche Zweige der Technik die einzelnen technischen Mitglieder des Patentamtes zuständig sind. An der Hand dieser Liste würde unter Umständen zu entscheiden sein, ob, wie Absatz 6 vorsieht, für bestimmte Fälle besondere Sachverständige zuzuziehen wären.

§ 15.

Die Beschlüsse und die Entscheidungen der Abteilungen erfolgen im Namen des Patentamts; sie sind mit Gründen zu versehen, schriftlich auszufertigen und allen Beteiligten von Amtswegen zuzustellen.

§ 16.

Gegen die Beschlüsse der Anmeldeabteilungen und der Nichtigkeitsabteilung findet die Beschwerde statt. An der Beschlussfassung über die Beschwerde darf kein Mitglied teilnehmen, welches bei dem angefochtenen Beschlusse mitgewirkt hat.

§ 17.

Die Bildung der Abteilungen, die Bestimmung ihres Geschäftskreises, die Formen des Verfahrens, einschliesslich des Zustellungswesens, und der Geschäftsgang des Patentamtes werden, insoweit dieses Gesetz nicht Bestimmungen darüber trifft, durch Kaiserliche Verordnung unter Zustimmung des Bundesrats geregelt.

§ 18.

Das Patentamt ist verpflichtet, auf Ersuchen der Gerichte über Fragen, welche Patente betreffen, Gutachten abzugeben, sofern in dem gerichtlichen Verfahren voneinander abweichende Gutachten mehrerer Sachverständiger vorliegen.

Im übrigen ist das Patentamt nicht befugt, ohne Genehmigung des Reichskanzlers ausserhalb seines gesetzlichen Geschäftskreises Beschlüsse zu fassen oder Gutachten abzugeben.

Dieser Paragraph würde hinfällig werden, wenn, wie vorgeschlagen, und wie zu erhoffen, die Gerichtsbarkeit in Patentsachen in Zukunft den ordentlichen Gerichten entzogen und einem besonderen Patentgerichtshof überwiesen werden würde.

§ 19.

Bei dem Patentamt wird eine Rolle geführt, welche den Gegenstand und die Dauer der erteilten Patente, sowie den Namen und Wohnort der Patentinhaber und ihrer bei Anmeldung der Erfindung etwa bestellten Vertreter angibt. Der Anfang, der Ablauf, das Erlöschen, die Erklärung der Nichtigkeit und die Zurücknahme der Patente sind, unter gleichzeitiger Bekanntmachung durch den Reichsanzeiger, in der Rolle zu vermerken.

Tritt in der Person des Patentinhabers oder seines Vertreters eine Aenderung ein, so wird dieselbe, wenn sie in beweisender Form zur Kenntnis des Patentamtes gebracht ist, ebenfalls in der Rolle vermerkt und durch den Reichsanzeiger veröffentlicht. So lange dieses nicht geschehen ist, bleiben der frühere Patentinhaber und sein früherer Vertreter nach Massgabe dieses Gesetzes berechtigt und verpflichtet.

Die Einsicht der Rolle, der Beschreibungen, Zeichnungen, Modelle und Probestücke, auf Grund deren die Erteilung der Patente erfolgt ist, steht, soweit es sich nicht um ein im Namen der Reichsverwaltung für die Zwecke des Heeres oder der Flotte genommenes Patent handelt, jedermann frei.

Das Patentamt veröffentlicht die Beschreibungen und Zeichnungen, soweit deren Einsicht jedermann freisteht, in ihren wesentlichen Teilen durch ein amtliches Blatt. In dasselbe sind auch die Bekanntmachungen aufzunehmen, welche durch den Reichsanzeiger nach Massgabe dieses Gesetzes erfolgen müssen.

Hier wäre zweckmässig vorzuschreiben, dass in die Patentrolle auch Bemerkungen bezüglich der Verpfändung der Patentrechte, bezüglich des Erwerbs von Vorkaufsrechten auf das Patent, sowie bezüglich Lizenzerteilungen einzutragen seien, so dass die Rolle jederzeit vollständigen Aufschluss über den gesamten Umfang der dem Patentinhaber noch zustehenden Rechte geben könnte.

Andererseits wäre zu bestimmen, dass die Patenterteilungsakten geheim zu halten sind. Das Gleiche müsste von allem anderen das Patent betreffenden Material gelten, soweit es nicht in der Patentrolle selber enthalten ist. Das Patent soll eine öffentliche Urkunde darstellen, deren Auslegung lediglich aus ihrem eigenen Wortlaut heraus zu erfolgen hätte. Auch der Frankfurter Kongress war dieser Ansicht, indem er folgenden Antrag ablehnte[1]):

Die Akten über erteilte Patente sind, soweit es sich um Verhandlungen zwischen Amt und Parteien handelt, abschriftlich jedermann auf Verlangen vorzulegen.

E. Patentgerichtshof.

Die wichtigste Frage, die die in den letzten Jahren stattgefundenen Kongresse für gewerblichen Rechtsschutz bewegte, war wohl diejenige bezüglich einer Sondergerichtsbarkeit in Patentsachen, oder, wie sie kurz genannt wurde, diejenige eines Patentgerichtshofes. Schon seit Jahren konnte, wie die hier zu besprechende Denkschrift erwähnt, die Beobachtung gemacht werden, dass sich in Industriekreisen gewisse Klagen über Mängel der Gerichtspraxis auf dem Gebiete des Patentwesens mit ziemlicher Regelmässigkeit wiederholten, da die gerichtliche Entscheidung von Patentsachen durch eine richtige Würdigung technischer Fragen bedingt sei, und da die Richter nicht befähigt seien, aus eigener Kenntnis diese Fragen richtig zu erfassen. Diese Gerichte seien demgemäss auf durch Sachverständige abzugebende Gutachten angewiesen, welche Gutachten aber dadurch wesentlich an Wert verlören, dass einerseits die zu beantwortenden Fragen schlecht formuliert seien, dass andererseits oft nicht der richtige Sachverständige gewählt sei, und dass ferner der Sachverständige nicht

[1]) Frankfurter Kongress 37.

das Recht habe, in die Verhandlung selber einzugreifen und sich unmittelbar zur Erlangung der für ihn nötigen Anhaltspunkte an die Parteien zu wenden. Wir wollen nun die in Köln und Hamburg gefassten Beschlüsse des Vereins hier im einzelnen anführen und einige Bemerkungen daran knüpfen.

Punkt 1.

Es erscheint nach den bisherigen Resultaten unserer Rechtsprechung in Patentsachen eine Aenderung der Gesetzgebung notwendig dahin, dass die bisher nur von rechtsgelehrten Richtern abgeurteilten Sachen (Eingriffsstreite, Abhängigkeitsklagen u. s. w.) ebenso wie schon jetzt die Nichtigkeits- und Zurücknahmeklagen von Gerichten abgeurteilt werden, die aus Juristen und Technikern als ständigen Richtern zusammengesetzt sind [1]).

Zu diesem Beschlusse kann man sich jedenfalls nur zustimmend verhalten; es würde zu weit führen, im einzelnen zu begründen, warum technische Fragen nur von Gerichten abgeurteilt werden können, die ausser mit Juristen auch mit Technikern besetzt sind. Die Notwendigkeit, hier Techniker mitsprechen zu lassen, ergibt sich für jeden Kenner technischer Fragen ganz von selbst, und der Beweis, dass ein solches Zusammenwirken von Technikern und Juristen möglich und erspriesslich ist, braucht nicht erst noch geliefert zu werden; er ist durch die Organisation und die Thätigkeit des Patentamtes vollständig erbracht worden. Nur eins wäre zu wünschen, dass die technischen Richter nicht zu früh in den Gerichtshof berufen werden, sondern erst dann, wenn sie in der Technik eine gewisse Reihe von Jahren thätig gewesen sind und sich demgemäss eine genügende Erfahrung angeeignet haben. Sollte man es für nötig halten, den Technikern, ähnlich wie den Patentanwälten, auch ein gewisses Mass juristischer Kenntnisse vorzuschreiben, so kann man immerhin die für den Gerichtshof in Aussicht genommenen Kräfte zunächst eine gewisse Zeit lang einen Vorbereitungsdienst, etwa an einem Gerichte, durchmachen lassen.

Ferner wird es sich nur als folgerichtig herausstellen, wenn man den technischen Sondergerichten nicht nur diejenigen Klagen aller Art zuweist, die sich aus dem Patentgesetze ergeben, sondern dass man ihnen ebenso gut alles das überweist, was sich als Gegenstand des Gebrauchsmusterwesens oder des Warenzeichenwesens darstellt, oder was überhaupt in erster Linie auf eine Entscheidung über technische Fragen hinausläuft. Unter Umständen wären

[1]) Kölner Kongress 45; Stimmenverh. 44 : 16.

dann vielleicht neben den im eigentlichen — engeren oder weiteren — Sinne des Wortes technisch vorgebildeten Richtern auch einige kaufmännisch erfahrene Kräfte einzustellen.

Ueberhaupt kann man die Einrichtung des hier in Rede stehenden Sondergerichtes nur als ein Fortschreiten auf der Bahn betrachten, die durch die Organisation des Patentamtes wie der Patentanwaltschaft gewiesen ist, und die andererseits dazu führen wird, überhaupt einen Teil der Richterstellen mit solchen Personen zu besetzen, die in der Technik — im weitesten Sinne des Wortes — thätig gewesen sind und die sich später dem richterlichen Beruf im Hauptamte zu widmen entschlossen haben. Die weitere Erörterung dieses Punktes bildet jedoch einen Gegenstand, der vielleicht vorläufig noch nicht spruchreif ist und der namentlich auch eine vollständige Umgestaltung des Gerichtsverfassungsgesetzes mit sich bringen würde.

Punkt 2.

a) In Patentgerichtshöfen sind technische Richter nur im Hauptamt zu berufen.

b) Die technischen Richter müssen auf Grund ihrer theoretischen und praktischen Vorbildung im stande sein, den Ausführungen der Parteien und Sachverständigen mit Sicherheit zu folgen, sollen aber nicht die Sachverständigengutachter ersetzen.

c) Die Patentgerichtshöfe sollen aus fünf Kammern bestehen, und zwar:

1. Kammer für Streitsachen aus dem Gebiete des Maschinenbaues.
2. Kammer für Streitsachen aus dem Gebiete der chemischen Technik.
3. Kammer für Streitsachen aus dem Gebiete des Bergbaues, Hüttenwesens, Feuerungsanlagen, Giesserei, Gasbereitung, Landwirtschaft (ausschliesslich landwirtschaftlicher Maschinen).
4. Kammer für Streitsachen aus dem Gebiete der physikalischen Technik, insbesondere der Elektrotechnik und der Feinmechanik.
5. Kammer für Streitsachen aus dem Gebiete des Baufaches, des Bauingenieurwesens, des Schiffbaues und der handwerksmässigen Technik (ausschliesslich Maschinenbau).

d) Die Kammern eines Patentgerichts sind in erster Instanz zu besetzen mit einem rechtskundigen Vorsitzenden und zwei technischen Beisitzern.

e) In der zweiten Instanz sind dem Leitsatz c) entsprechende Senate einzurichten; dieselben sind zu besetzen mit einem rechtskundigen Präsidenten und zwei rechtskundigen und zwei technischen Beisitzern [1]).

---

[1]) Hamburger Kongress 25.

Dieser Punkt enthält verschiedene Forderungen bezüglich der Zusammensetzung der Patentgerichtshöfe. Zunächst wird verlangt, dass die technischen Richter nur im Hauptamt thätig sein sollen; es ist wohl selbstverständlich anzunehmen, dass die gleiche Forderung auch bezüglich der nur juristisch vorgebildeten Mitglieder der Patentgerichtshöfe Geltung haben soll.

Die Einteilung der Patentgerichtshöfe in fünf Kammern und die Vorschläge, wie die Geschäfte auf diese zu verteilen sein sollen, ist wohl nur als Beispiel, nicht aber als massgebend für die spätere Gestaltung dieser Gerichtshöfe gedacht. Jedenfalls sind die einzelnen Zweige der Technik auf die fünf Kammern so wie vorgeschlagen kaum zu verteilen, z. B. gehört die Gasbereitung doch weniger zu Bergbau und Hüttenwesen, als vielmehr zur chemischen Technik. Die Feinmechanik dürfte eher mit dem Maschinenwesen, als mit der Elektrotechnik zu vereinigen sein. Namentlich aber gibt die Vereinigung der allerverschiedensten Zweige in Kammer 5 zu Bedenken Veranlassung, wo Baufach, Bauingenieurwesen, Schiffbau und Handwerk durcheinander geworfen sind. Namentlich gehört der Schiffbau gar nicht hierher, sondern vielmehr besser zum Maschinenbau. Schliesslich ist der Begriff der handwerksmässigen Technik zu unbestimmt, als dass er neben den anderen Techniken eine besondere Gruppe bilden könnte. Manche technischen Fächer sind andererseits überhaupt nicht erwähnt, wie z. B. die Textilindustrie, die Glas- und keramische Industrie u. s. w.

Gegen die Besetzung der beiden ersten Instanzen mit technischen und juristischen Mitgliedern in dem vorgeschlagenen Stärkeverhältnis kann man nicht viel einwenden. Nur müssten die technischen Mitglieder nicht ohne weiteres von dem Vorsitz in den Kammern ausgeschlossen sein, da sie hierdurch den juristischen Mitgliedern gegenüber in eine untergeordnete Stellung gedrängt würden. Es müssten vielmehr, ebenso wie im Patentamt, auch die höheren Stellen ebenso gut mit Technikern wie mit Juristen besetzt werden können. Da man ja doch ohnehin nicht einen Techniker ohne weiteres aus der Praxis in jene Stellungen berufen würde, sondern dieser erst beim Patentgerichtshof oder beim Patentamt längere Zeit thätig gewesen sein müsste, so würde jedes Bedenken gegen ein derartiges Verfahren fortfallen.

Punkt 3.

Die Gerichtsbarkeit in erster Instanz ist zu zentralisieren. Sie umfasst alle Verletzungssachen, einschliesslich Feststellungsklagen und die Nichtigkeits- und Zurücknahmesachen.

Als erste und zweite Instanz soll ein aus Kammern und Senaten bestehender Zentralgerichtshof zuständig sein [1]).

Ob die Gerichtsbarkeit schon in erster oder nur in zweiter Instanz zu zentralisieren wäre, ist eine reine Zweckmässigkeitsfrage. Vielleicht ist der hier gemachte Vorschlag, die Zentralisation schon bei der ersten Instanz stattfinden zu lassen, am besten durchzuführen.

Der ersten Instanz werden nach dem Vorschlage des Vereins überwiesen alle Verletzungssachen, einschliesslich Feststellungsklagen, sowie die Nichtigkeits- und Zurücknahmesachen. Es wurde bereits vorhin bemerkt, dass selbstverständlich auch die Gebrauchsmuster-, sowie die Warenzeichenstreitigkeiten hier noch mit aufzuzählen sind, und es darf vielleicht angenommen werden, dass die Aufzählung dieser Sachen, insbesondere derjenigen, die die Gebrauchsmuster betreffen, wohl nur aus Versehen unterblieben ist. Auch ist kein Grund abzusehen, warum nicht auch andere Angelegenheiten, die den gewerblichen Rechtsschutz im engeren Sinne betreffen, hier und nicht bei den ordentlichen Gerichten verhandelt werden sollen.

Ueberdies würde für die Zuweisung auch dieser Sachen noch der Umstand entscheidend sein, dass dadurch dem am besten begründeten Einwande gegen die Errichtung einer Sondergerichtsbarkeit in Patentsachen die Spitze abgebrochen wird, der darin besteht, dass man fürchtet, diese Sondergerichte würden zu wenig Beschäftigung haben und demgemäss die auf sie gesetzten Hoffnungen nicht erfüllen können. Bei dieser Vergrösserung der Geschäfte wären für die Gebrauchsmustersachen keine weiteren Kammern erforderlich, da diese bei den zuständigen Kammern für Patentsachen mit behandelt werden würden, während für Warenzeichen vielleicht noch eine sechste Kammer einzurichten wäre, in der auch kaufmännisch vorgebildete technische Mitglieder thätig sein müssten.

Punkt 4.

Die Revision in allen Sachen, für welche der Centralgerichtshof in zweiter Instanz zuständig ist, geht ohne Rücksicht auf den Wert des Streitgegenstandes an das Reichsgericht [2]).

Dass die Revision in allen Sachen, für die der Patentgerichtshof zuständig sein soll, in dritter Instanz an das Reichsgericht, so wie es jetzt besetzt ist, zu gehen hat, ist eine Forderung, der man dagegen

---

[1]) Hamburger Kongress 28 bis 30.

[2]) Hamburger Kongress 28.

nur unbedingt widersprechen muss. Hiergegen sind zunächst alle die Gründe anzuführen, die schon ohnedies gegen eine weitere Zuweisung von Geschäften an das Reichsgericht geltend gemacht werden, namentlich der, dass das Reichsgericht auf diese Weise zu stark mit Arbeit überhäuft wird. Zweitens durchbricht man aber auch mit dieser Forderung wieder den Grundsatz, den man mit dem Vorschlage einer Sondergerichtsbarkeit in Patentsachen aufgestellt hat, nämlich den, im wesentlichen technische Fragen nur von solchen Gerichtshöfen aburteilen zu lassen, die nicht nur mit rein juristisch, sondern auch mit technisch gut vorgebildeten Mitgliedern besetzt sind. Das Reichsgericht ist nun aber ausschliesslich mit Juristen besetzt, und es wird in den Kreisen der Technik sehr vielfach darüber geklagt, dass das Reichsgericht technischen Fragen nur äusserst wenig Verständnis entgegenbringt, ja öfters sogar ein näheres Eingehen auf diese ablehnt und sein Urteil ohne Anhören von Sachverständigen fällt. Diese Klagen betreffen sogar gerade denjenigen Senat, der mit der Erledigung der Patentangelegenheiten betraut ist. Durch die Errichtung eines Patentgerichtshofes mit dem Reichsgericht als Revisionsinstanz würde sich dies Verhältnis nur noch fühlbarer machen. Es würde sich jedenfalls sehr leicht ein gewisser Gegensatz zwischen den Anschauungen des Patentamtes und der beiden unteren Instanzen der Patentgerichtsbarkeit einerseits und zwischen denjenigen des Reichsgerichtes andererseits herausbilden. Wir haben doch auch schon bei Behandlung der Frage der Abhängigkeitspatente gesehen, dass sich das Reichsgericht bei Auslegung des Patentgesetzes grundsätzlich auf einen Standpunkt stellt, der weder mit den anfänglich im Patentamt in dieser Hinsicht geltenden Anschauungen übereinstimmte, noch mit einer, dem Willen des Gesetzgebers entsprechenden Auslegung des Patentgesetzes zu vereinigen ist.

Ausserdem sind in allen Angelegenheiten des gewerblichen Rechtsschutzes doch auch die drei Instanzen vollständig genug, die einerseits im Patentamt, andererseits in den beiden Instanzen des Patentgerichtshofes gegeben sind. Hier noch eine vierte Instanz einzuschalten, wäre auch deshalb schon überflüssig.

Will man aber durchaus dieses Ueberflüssige thun und über dem Patentgerichtshof auch noch das Reichsgericht entscheiden lassen, so ist es unbedingt eine Sache der Folgerichtigkeit, auch für das Reichsgericht die Zuziehung von technischen Mitgliedern zu fordern, die bei allen Entscheidungen über technische Fragen gleichberechtigt mit den Juristen Sitz und Stimme in seinen Senaten

haben. Nur unter dieser Bedingung könnte man einer Hereinziehung des Reichsgerichts in diesen Instanzenweg zustimmen.

Punkt 5.

In allen von diesen Gerichtshöfen zu verhandelnden Streitigkeiten ist auf Verlangen sowohl der Partei, als auch dem Beistande das Wort zu gestatten.

§ 157 der C.P.O. und § 18 des Patentanwaltsgesetzes bleiben hiervon unberührt [1]).

§ 157 der C.P.O. lautet:

Das Gericht kann Parteien, Bevollmächtigten und Beiständen, denen die Fähigkeit zum geeigneten Vortrage mangelt, den weiteren Vortrag untersagen.

Das Gericht kann Bevollmächtigte und Beistände, welche das mündliche Verhandeln vor Gericht geschäftsmässig betreiben, zurückweisen.

Eine Anfechtung dieser Anordnung findet nicht statt.

Die Vorschriften der Absätze 1, 2 finden auf Rechtsanwälte, die Vorschrift des Absatzes 2 findet auf Personen, denen das mündliche Verhandeln vor Gericht durch eine seitens der Justizverwaltung getroffene Anordnung gestattet ist, keine Anwendung.

§ 18 des Patentanwaltsgesetzes lautet:

Die berufsmässige Vertretung anderer Personen vor dem Patentamte darf Patentanwälten auf Grund der Vorschrift in § 35 der Gewerbeordnung nicht untersagt werden.

Es ergibt sich aus dem Beschlusse nicht mit der nötigen Klarheit, wer eigentlich nun zur Vertretung der Parteien vor dem Patentgerichtshof in seinen verschiedenen Instanzen berufen sein soll. Der Sinn des Ganzen scheint auf dasselbe hinauszulaufen, wie derjenige von § 14 der Kaiserlichen Verordnung betreffend das Berufungsverfahren beim Reichsgericht in Patentsachen:

Die zur Praxis bei dem Reichsgericht zugelassenen Rechtsanwälte sind befugt, im Berufungsverfahren in Patentsachen die Vertretung zu übernehmen.

Den Parteien und deren Vertretern ist es gestattet, mit einem technischen Beistande zu erscheinen.

Hiernach würden in erster Linie Rechtsanwälte zur Parteienvertretung befugt sein, während neben diesen noch technische Bei-

[1]) Hamburger Kongress 30.

stände zugelassen werden. Wenn es nun auch nach den hier zu behandelnden Vorschlägen ausgeschlossen ist, dass diese technischen Beistände dieselbe untergeordnete Rolle spielen, wie jetzt in Patentangelegenheiten vor dem Reichsgericht, so wäre es doch besser, von vornherein auszusprechen, dass die Parteien je nach ihrer Wahl ohne Vertreter oder mit einem Rechtsanwalt oder Patentanwalt als Vertreter erscheinen können. Hierdurch wäre einmal ein Anwaltszwang ausdrücklich ausgeschlossen, und zweitens wären Rechtsanwälte und Patentanwälte einander grundsätzlich gleichgestellt. Es wäre ferner zu bestimmen, dass die Parteien ausser ihren eigentlichen Vertretern oder statt dieser auch noch Sachverständige für das betreffende Sondergebiet mitbringen dürfen, dass diese aber nicht als eigentliche Vertreter gelten sollen.

Jedenfalls wäre es besonders wichtig, festzustellen, dass kein Anwaltszwang besteht, da es doch nicht im Interesse von solchen Parteien liegen kann, die selber genügend rechtsverständig, sachkundig und redegewandt sind, sich das Verfahren noch durch Zuziehung eines Beistandes unnötig zu erschweren. Im allgemeinen wird es ja doch die Partei schon in ihrem eigenen Interesse für geraten halten, mit einem Beistande zu erscheinen. Es ist hier darauf hinzuweisen, dass auch vor dem Patentamte kein Anwaltszwang besteht. Allerdings besteht ein solcher in Bezug auf das eigentliche gerichtliche Verfahren vom Landgericht an aufwärts; jedoch ist es sehr fraglich, ob diese Vorschrift immer von Nutzen und nicht vielmehr öfters auch von Nachteil für die Beteiligten ist.

Punkt 6.

a) Der Kongress beauftragt den Deutschen Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums, den Reichskanzler zu ersuchen, den Gerichten die Anregung zu geben, dass bei Rechtsstreitigkeiten über technische Fragen neben dem Prozessbevollmächtigten den technischen Parteibeiständen auf Verlangen das Wort erteilt werde.

b) Es ist wünschenswert, dass in allen Streitigkeiten, in denen technische Fragen zur Verhandlung kommen (z. B. Streitigkeiten über Patent-, Muster- und Markenrechte), den Sachverständigen gestattet werden könne, zum Zwecke der Aufklärung des Sachverhaltes unmittelbar Fragen an die Parteien, bezw. deren Prozessbevollmächtigte oder technische Bevollmächtigte zu richten [1]).

Der hier zu besprechende Punkt gehört eigentlich nicht mehr in den Rahmen der Sondergerichtsbarkeit in Sachen des gewerblichen

[1]) Hamburger Kongress 54, 164.

Rechtsschutzes, sondern betrifft Wünsche für das Prozessverfahren im allgemeinen, die auch unabhängig von jener Frage erörtert werden müssen, und deren Erfüllung sehr wichtig ist. Es ist jedenfalls sehr nötig, dass bei allen Gerichtsverhandlungen über technische Fragen auch technischen Parteibeiständen das Wort zu gestatten ist, da nur diese oft in der Lage sind, die nötige Aufklärung geben zu können, und da es vielfach ganz unmöglich ist, den juristischen Parteibeiständen die betreffenden Angelegenheiten so klar zu machen, dass sie diese selber den Gerichten vortragen oder gar selber in Frage und Antwort das für ihre Partei Wichtige hervorzuheben vermögen. Ein einziger unverstandener technischer Ausdruck von der Gegenseite oder eine einzige missverstandene Bemerkung des juristischen Beistandes selber kann die Sache hier oft vollständig verwirren, die klarzulegen Aufgabe des gerichtlichen Verfahrens ist. Darum ist es auch nicht mehr als billig, dass, wie vorgeschlagen, in allen technischen Fragen die Sachverständigen nicht nur zu antworten, sondern auch unmittelbar in die Verhandlung einzugreifen berechtigt sein sollen.

Es ist freilich sehr unangenehm für die Parteien, wenn die vorgeschlagenen Sachverständigen nicht gehört werden; aber selbst ein Anhören der Sachverständigen bietet noch keine Bürgschaft dafür, dass deren Urteil auch wirklich entsprechend gewürdigt wird.

Es wäre deshalb zu bestimmen, dass die Gerichte sich nicht einfach über die Feststellungen der technischen Sachverständigen hinwegsetzen dürfen, so dass also, wenn die Fällung des Urteils von der vorherigen Beantwortung einer technischen Frage abhängt, die Beantwortung dieser technischen Frage unter allen Umständen allein Sache der Sachverständigen sein darf. Wie notwendig eine solche Bestimmung wäre, zeigt sich namentlich auch in dem Urteil der IV. Strafkammer des Landgerichts München I in Sachen des Einsturzes der Corneliusbrücke in München [1]). Es handelte sich hierbei um die Frage, ob eine bestimmte Stelle des Gerüstes zu schwach konstruiert gewesen sei und dadurch den Einsturz hervorgerufen habe. Während einer der hervorragendsten Sachverständigen auf dem Gebiete des Brückenbauwesens, den wir in Deutschland besitzen, sich dahin aussprach, dass die betreffende Gerüststelle nicht zu schwach konstruiert gewesen sei, so nahm das Gericht trotzdem an, dass eine zu schwache Konstruktion vorgelegen habe, und verurteilte den Baumeister daraufhin zu einer längeren Gefängnisstrafe.

[1]) Beton und Eisen 1903, **2**, 305.

Ueberhaupt muss der in manchen Juristenkreisen noch herrschenden Anschauung durchaus entgegengetreten werden, als ob allein die juristische Vorbildung ohne jede weitere technische Studien genügend sei, um eine beliebige technische Frage irgendwelcher Art zu entscheiden. In dieser Beziehung sind besonders bezeichnend die Ausführungen, die von Justizrat Schmitz in Köln gemacht wurden [1]), und die darin gipfelten, dass es nicht möglich sei, dass selbst der vorzüglichste Techniker diejenige juristische Denkmethode entfalte, die unbedingt notwendig sei, um auch einen technischen Prozess objektiv zu entscheiden, dass dagegen wenigstens beim Oberlandesgericht zu Köln noch kein Prozess mit technischer Unterlage zur Entscheidung gekommen sei, wo nicht Richter wie Anwalt auf den Grund des Verfahrens hindurchzublicken vermochten, wie man — nach Ansicht des Redners — hindurchzublicken vermöge durch einen Krystallpalast.

F. Verfahren in Patentsachen.

§ 20.

Die Anmeldung einer Erfindung behufs Erteilung eines Patentes geschieht schriftlich bei dem Patentamt. Für jede Erfindung ist eine besondere Anmeldung erforderlich. Die Anmeldung muss den Antrag auf Erteilung des Patentes enthalten und in dem Antrage den Gegenstand, welcher durch das Patent geschützt werden soll, genau bezeichnen. In einer Anlage ist die Erfindung dergestalt zu beschreiben, dass danach die Benutzung derselben durch andere Sachverständige möglich erscheint. Am Schlusse der Beschreibung ist dasjenige anzugeben, was als patentfähig unter Schutz gestellt werden soll (Patentanspruch). Auch sind die erforderlichen Zeichnungen, bildlichen Darstellungen, Modelle und Probestücke beizufügen.

Das Patentamt erlässt Bestimmungen über die sonstigen Erfordernisse der Anmeldung.

Bis zu dem Beschlusse über die Bekanntmachung der Anmeldung sind Abänderungen der darin enthaltenen Angaben zulässig. Gleichzeitig mit der Anmeldung sind für die Kosten des Verfahrens 20 Mark zu zahlen.

Dieser Paragraph enthält zunächst eine sehr wichtige Bestimmung, die allerdings, wie manche andere Bestimmung des Patentgesetzes, nur so nebenbei darin ausgesprochen ist. Indem er nämlich sagt, dass für jede Erfindung eine besondere Anmeldung erforderlich ist, so ist damit gemeint, dass andererseits jede Anmeldung nur eine Erfindung umfassen solle. Dies wird vom Patentamt so ausgelegt, dass eine jede Anmeldung durch einen einheitlichen Grundgedanken zusammengehalten werden müsse, von dem aus der ganze Inhalt der

[1]) Kölner Kongress 17 bis 20.

Anmeldung abgeleitet werden könne. Dieser Grundgedanke müsse nun aber eine ganz bestimmte Absicht auf die Neuschaffung irgend eines technischen Verfahrens oder Apparates darstellen und dürfe nicht nur ganz im allgemeinen die Verbesserung eines Verfahrens oder Apparates zum Ziele haben. Handelt es sich z. B. um eine Vorrichtung, die aus mehreren ineinander greifenden Teilen besteht, und beabsichtigt der Erfinder, die Wirksamkeit dieser Maschine dadurch zu verbessern, dass er verschiedene dieser Teile durch andere ersetzt, so genügt dies an und für sich nicht, um die Beschreibung dieser Verbesserung als die Darstellung einer einzigen Erfindung gelten zu lassen, insofern nämlich jeder einzelne dieser Teile auch an und für sich durch den dafür angeführten neuen Teil ersetzt werden könnte. Es müssen schon die zu beseitigenden Teile einerseits und die neu einzusetzenden Teile andererseits miteinander wieder ein gemeinschaftliches Ganzes bilden, so dass nicht mehrere voneinander möglicherweise auch unabhängige Elemente, sondern eine neue Elementengruppe in die Maschine eingeführt wird.

Indem das Patentamt alle Erfindungen, die ihm vorgelegt werden, streng auf diese Einheitlichkeit prüft, so hat sich diese Bestimmung von § 20 als ein unangenehmes Hindernis für die Industrie herausgestellt, neue Erfindungen patentieren zu lassen. Es kommt nämlich sehr oft vor, dass eine nach Ansicht des Erfinders und nach dem von ihm eingeschlagenen Gedankengange vollständige einheitliche Erfindung vom Patentamte aus dem erwähnten Grunde in mehrere Erfindungen zerlegt wird, und dass der Anmelder demnach vor der Wahl steht, entweder auf einen Teil des gewollten Schutzes zu verzichten, oder aber die Patentgebühren für einen ausreichenden Schutz seines Apparates doppelt oder gar mehrfach zahlen zu müssen. Dies ist um so empfindlicher, als diese Patentgebühren, wie schon bemerkt, sehr hoch sind und für die 15jährige Schutzdauer eines Patentes alles in allem 5300 Mark betragen. Vielleicht wäre es unter diesen Umständen zu empfehlen, dass auch dem Deutschen Patentgesetze ein Paragraph eingefügt würde, der etwa dem § 49 des Oesterreichischen Patentgesetzes entspräche, der lautet:

Die Vereinigung von zwei oder mehreren Erfindungen in eine einzige Anmeldung ist nur dann gestattet, wenn diese Erfindungen auf den nämlichen Gegenstand als Bestandteile oder bindende Mittel Bezug nehmen.

Im übrigen verliert diese Frage viel von ihrer Wichtigkeit, sobald die Patentgebühren eine wesentliche Herabsetzung erfahren.

Es kann andererseits aber auch nicht geleugnet werden, dass die deutsche Praxis bei der Beurteilung dessen, was als eine einzige Erfindung zu gelten habe, auch manches für sich hat. Dieser Vorzug liegt nämlich darin, dass das deutsche Patentamt und die deutschen Gerichte den Schutz eines Patentes nicht nur für genau die Ausführung des Erfindungsgedankens gelten lassen, der in der Patentschrift durch Wort oder Zeichnung erläutert worden ist, sondern auch alle Abänderungen des beschriebenen Verfahrens oder Apparates darin einschliessen, die sich der allgemeinen Erfindungsidee unterordnen. Hierdurch unterscheidet sich die deutsche Praxis namentlich von der amerikanischen wesentlich, die wiederum ähnlich der österreichischen auch die Gleichzeitigkeit mehrerer Erfindungsideen an ein und demselben Gegenstande zulässt.

Einen Teil der Frage nach der Einheitlichkeit einer Erfindung bildet auch die Frage, wie es sich verhält, wenn bei einem sogenannten Kombinationspatent nicht nur die den Hauptgegenstand der Erfindung bildende Kombination, sondern auch die miteinander in Verbindung gebrachten Teile, wenigstens einige davon, neu sind. Es folgt aus dem Gedanken der Einheitlichkeit ohne weiteres, dass das Kombinationspatent nur die Kombination als solche, nicht aber die einzelnen Teile mitschützt, für die gewünschtenfalls besondere Patente nachzusuchen oder besondere Gebrauchsmusteranmeldungen einzureichen sind.

Der letzte Absatz des Paragraphen enthält die Bestimmung, dass bis zum Beschlusse über die Bekanntmachung der Anmeldung Abänderungen der darin enthaltenen Angaben zulässig sein sollen. Diese Bestimmung ist so auszulegen, dass diese Abänderungen nur formaler Natur sein dürfen, oder auch den Inhalt der Anmeldung einschränken können, dass sie aber nicht eine weitere Ausgestaltung des Erfindungsgedankens mit sich bringen dürfen. Wenn es auch für den Erfinder recht wünschenswert sein muss, unter dem Schutze der erfolgten Anmeldung seine Erfindung weiter zu vervollkommnen und die so gegebenen Ergebnisse noch in die Patentbeschreibung hereinzubringen, so würde doch andererseits durch solche Abänderungen eine so wesentliche Umgestaltung des Erfindungsinhaltes herbeigeführt werden, dass bezüglich der Berechnung der Priorität der Erfindung Schwierigkeiten entstehen könnten.

Das Patentamt hat aus diesem Grunde schon seit längerer Zeit die Praxis angenommen, für solche Erfindungen, die durch sachliche Abänderungen der Beschreibung wesentlich verändert worden sind, eine ganz neue Anmeldung zu verlangen, während früher die Anmel-

dung nicht als neu angesehen, sondern nur deren Priorität auf den Zeitpunkt der später eingegangenen Ergänzungen verschoben wurde. Wenn auch diese neue Praxis klare Verhältnisse schafft, so bedeutet sie doch für die Erfinder zunächst nur eine Mehrbelastung, da sie ja die Anmeldegebühr wiederholt und unter Umständen mehrfach wiederholt zu zahlen haben.

Es fragt sich, ob es sich nicht empfehlen dürfte, das ursprünglich vom Patentamt geübte Verfahren gesetzlich für zulässig zu erklären, etwa in der Form, dass die Einreichung von vorläufigen Patentanmeldungen zugelassen wird, die zunächst nur den allgemeinen Umfang des Erfindungsgedankens festlegen, und die innerhalb einer bestimmten Zeit auch unter der Einfügung sachlicher Erweiterungen in endgültige Anmeldungen verwandelt werden könnten. Uebrigens ist die Frage nach der Einführung derartiger vorläufiger Patente in Deutschland wohl noch kaum gestellt worden und dürfte daher nicht besonders dringend sein. Sie wird auch sofort weniger wichtig, sobald, wie zu § 2 gefordert, der Erfinder oder dessen Rechtsnachfolger berechtigt ist, seine Erfindung auch vor der Anmeldung zum Patent in aller Oeffentlichkeit auszuprobieren.

§ 21.

Die Anmeldung unterliegt einer Vorprüfung durch ein Mitglied der Anmeldeabteilung.

Erscheint hierbei die Anmeldung als den vorgeschriebenen Anforderungen (§ 20) nicht genügend, so wird durch Vorbescheid der Patentsucher aufgefordert, die Mängel innerhalb einer bestimmten Frist zu beseitigen.

Insoweit die Vorprüfung ergibt, dass eine nach §§ 1, 2 und 3 Absatz 1 patentfähige Erfindung nicht vorliegt, wird der Patentsucher hiervon unter Angabe der Gründe mit der Aufforderung benachrichtigt, sich binnen einer bestimmten Frist zu äussern.

Erklärt sich der Patentsucher auf den Vorbescheid (Absatz 2 und 3) nicht rechtzeitig, so gilt die Anmeldung als zurückgenommen, erklärt er sich innerhalb der Frist, so fasst die Anmeldeabteilung Beschluss.

Hierzu hat der Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums folgende Forderung gestellt [1]):

Die Prüfung der Erfindung erfolgt durch ein technisches Mitglied des Patentamtes; lediglich in den Fällen, wo der Prüfer ein Patent versagen zu müssen glaubt, tritt auf Antrag der Partei ein Verfahren vor der Anmeldeabteilung ein, welches auf Verlangen der Partei kontradiktorisch sein muss.

[1]) Frankfurter Kongress 27 bis 29; mit grosser Mehrheit.

Die Behandlung der Patentanmeldung durch einen Vorprüfer hat sich bewährt, so dass der Verein fordert, dass dieser sogar berechtigt sein solle, die Erteilung des Patentes zutreffenden Falls ohne weiteres zu verfügen. Man kann diesem Vorschlage wohl beistimmen, da er die Anmeldeabteilungen wesentlich entlastet und damit auch dem Vorprüfer, der ja doch deren Mitglied ist, eine ganz bedeutende Arbeitserleichterung verschafft. Dieser wird demnach im stande sein, die einzelne Anmeldung genauer zu prüfen und demnach auch da noch einen patentfähigen Kern zu entdecken, wo dieser bei weniger eingehender Behandlung vielleicht nicht zu Tage getreten wäre.

Um nun zu den Einzelheiten des Vorprüfungsverfahrens überzugehen, so wäre zu wünschen, dass der Vorprüfer sich dem Anmelder gegenüber erst dann äussert, wenn er wirklich die Prüfung der Erfindung zu einem gewissen Abschluss gebracht hat. Dieser Wunsch bezieht sich nicht eigentlich auf eine Aenderung der Gesetzgebung, als auf eine vielfach zu beobachtende Praxis, indem der Vorprüfer seine Verfügungen oft erlässt, ehe er bei der Häufung des von ihm zu bewältigenden Materials sich vorläufig wenigstens ein abschliessendes Urteil über die Erfindung hat bilden können. Wenn der Erfinder dann die betreffende Verfügung erhält, so ist er öfters der Ansicht, dass die Prüfung auf Neuheit kaum etwas zu Ungunsten seiner Erfindung ergeben habe, da die entgegengehaltenen älteren Patente oder sonstigen Litteraturstellen damit in keiner Verbindung zu stehen scheinen. Er wird also nach Beantwortung der Verfügung annehmen, dass die Erfindung nunmehr ausgelegt werden würde. Um so mehr ist er dann erstaunt, wenn er nach einiger Zeit eine zweite Verfügung erhält, worin ihm bemerkt wird, dass die weiter fortgesetzte Prüfung der Erfindung ergeben habe, dass auch noch verschiedene andere Punkte zu berücksichtigen seien und dass ihm hier vielfach gerade erst solche Gründe entgegengehalten werden, die unter Umständen geeignet sind, seine Anmeldung scheitern zu lassen.

Wenn übrigens auf dem vorgeschlagenen Wege die Geschäftslast der Anmeldeabteilungen wesentlich verringert sein wird, so wird sich wohl dieser Uebelstand auch nicht mehr in dem bisherigen Masse fühlbar machen. Jedenfalls sollte beim Patentamt der Umstand mehr Berücksichtigung finden, dass dem Anmelder nicht so sehr daran liegen muss, bald ein Urteil über seine Erfindung zu hören, sondern sich vielmehr bald im Besitze alles darauf bezüglichen Materials zu sehen.

Von denjenigen Schriftstücken, die für den Erfinder als neuheits-

schädlich in Betracht kommen, sind es die bereits früher auf den gleichen Gegenstand eingelaufenen oder sich damit wenigstens teilweise berührenden Anmeldungen, die besondere Schwierigkeiten bereiten. Denn während gedruckt vorliegende Veröffentlichungen ohne weiteres jedermann zugänglich sind, so sind die noch nicht veröffentlichten oder aus der öffentlichen Auslegung wieder zurückgezogenen, aber noch nicht patentierten Erfindungen Schriftstücke, die eine Geheimhaltung erfordern und die deshalb dem späteren Anmelder nicht ohne weiteres zugänglich gemacht werden dürfen. Das Patentamt führt deshalb beim Vorliegen solcher älteren Anmeldungen die Prüfung des Verfahrens zwar in Bezug auf das übrige entgegengehaltene Material einstweilen weiter, setzt es aber mit Rücksicht auf die ältere Anmeldung aus, bis diese durch öffentliche Auslegung oder durch Patenterteilung bekannt gegeben werden kann.

Da dies unter Umständen zu einer langjährigen Verzögerung in der Behandlung der späteren Anmeldung führen kann, so hat der Frankfurter Kongress folgende Forderung aufgestellt[1]):

Stellt sich im Laufe des Erteilungsverfahrens die Uebereinstimmung einer Anmeldung mit einer älteren heraus, so ist die Thatsache beiden Anmeldern mitzuteilen und, wenn nötig, ein kontradiktorisches Verfahren einzuleiten.

Ob dieser Beschluss durchaus das Richtige trifft, ist fraglich, indessen ist dieser Punkt recht schwierig. Vielleicht wäre es besser, wenn das Patentamt eine bezügliche Mitteilung nur an den späteren Anmelder gelangen liesse, ohne den ersten Anmelder zu nennen, und wenn es mit dem späteren Anmelder rein objektiv über die Sache verhandelte, und zwar ebenso, als wenn es sich um eine beliebige Litteraturstelle handelte.

Wird dann bei ein oder dem anderen Verfahren die Uebereinstimmung beider Erfindungen festgestellt, so tritt wiederum die recht schwierige Frage ein, ob dann der zweite Anmelder ohne weiteres zurückzuweisen wäre, oder ob dies dann nicht geschehen soll, wenn auf die erste Anmeldung, z. B. weil sie zurückgezogen wird, ein Patent nicht erteilt wird.

Da nach dem Patentgesetze nur der erste Anmelder Anspruch auf ein Patent hat, so müsste nämlich der zweite Anmelder auf jeden Fall zurückgewiesen werden; da aber andererseits die erste Anmeldung keine Vorveröffentlichung darstellt, so läge andererseits kein Grund

[1]) Frankfurter Kongress 35.

vor, dem späteren Anmelder das Patent zu versagen, falls die erste Anmeldung nicht zum Ziele führt.

Die bisherige Praxis des Patentamtes hat sich für die zweite Möglichkeit entschieden, da ja die spätere Anmeldung ruhig weiter behandelt wird, im Falle die erste zurückgewiesen werden sollte. Auch noch in einer anderen Hinsicht hat sich das Patentamt für den zweiten hier einzuschlagenden Weg entschieden, nämlich insofern, als mitunter Erfindungen, die vom Patentamte zurückgewiesen waren, bei späterer wiederholter Anmeldung, und zwar auch seitens ganz anderer Anmelder, doch patentiert worden sind. Dies ist z. B. möglich in Zeiten, wo die Praxis des Patentamtes milder wird. Wenn also hier A etwas angemeldet hat und das Patentamt hat diese Anmeldung mangels eines erheblichen Erfindungsgedankens zurückgewiesen, so könnte es vorkommen, dass einige Jahre später B dasselbe anmeldete, das er inzwischen gleichfalls erfunden hatte, und dass das Patentamt diese zweite Erfindung nun für patentwürdig ansehen würde.

Es ist behauptet worden, dass der erste Anmelder hiergegen nichts machen könne; es dürfte aber wohl der Erwägung wert sein, ob er nicht eine Uebertragung der Erfindung auf sich aus dem Grunde beantragen könne, weil er die Erfindung zuerst angemeldet und demnach auch einen rechtmässigen Anspruch darauf gehabt habe.

Die Unannehmlichkeiten, die die Anwendung des sogenannten Vorbescheides im patentamtlichen Verfahren mit sich bringt, sind durch die Praxis des Patentamtes glücklicherweise zum grössten Teile beseitigt worden, da diese Verfügungsart nur noch seltener angewendet wird als früher. Vielleicht empfiehlt es sich, dadurch vollends dessen nachteilige Wirkungen aufzuheben, dass für den Fall seiner Nichtbeantwortung nicht einfach Zurücknahme der Anmeldung angenommen, sondern vielmehr über diese nach Lage der Sache entschieden wird.

Eine entsprechende Bestimmung besteht auch in Oesterreich[1]).

§ 22.

Ist durch die Anmeldung den vorgeschriebenen Anforderungen (§ 20) nicht genügt oder ergibt sich, dass eine nach §§ 1, 2, 3 Absatz 1 patentfähige Erfindung nicht vorliegt, so wird die Anmeldung von der Abteilung zurückgewiesen. An der Beschlussfassung darf das Mitglied, welches den Vorbescheid erlassen hat, nicht teilnehmen.

Soll die Zurückweisung auf Grund von Umständen erfolgen, welche nicht bereits durch den Vorbescheid dem Patentsucher mitgeteilt waren, so ist dem-

[1]) Oesterr. Patentges. § 55 Absatz 4.

selben vorher Gelegenheit zu geben, sich über diese Umstände binnen einer bestimmten Frist zu äussern.

Zu diesem Paragraphen ist wohl nichts weiter zu bemerken, als dass bei der jetzigen Art und Weise des Vorprüfungsverfahrens eigentlich kein Grund vorhanden ist, den Vorprüfer von der Abstimmung in der Abteilung auszuschliessen, zumal diese Ausschliessung ja auch nur für den Fall stattfindet, dass er einen Vorbescheid erlassen hat. Es wurde in der amtlichen Denkschrift über die Thätigkeit des Kaiserlichen Patentamtes vom Jahre 1891 bis zum Jahre 1900, wie auch auf dem Frankfurter Kongresse mit Recht hervorgehoben [1]), dass es falsch sei, bei dem Vorprüfer eine Voreingenommenheit gegenüber der von ihm behandelten Erfindung vorauszusetzen. Etwas anderes wäre es allerdings, wenn, wie der Verein vorschlägt, der Vorprüfer fortan schon eine besondere Instanz im Prüfungsverfahren bilden soll, da es sich in diesem Falle darum handeln würde, deren Entscheidung je nachdem aufrecht zu erhalten oder umzustossen.

§ 23.

Erachtet das Patentamt die Anmeldung für gehörig erfolgt, und die Erteilung eines Patentes nicht für ausgeschlossen, so beschliesst es die Bekanntmachung der Anmeldung. Mit der Bekanntmachung treten für den Gegenstand der Anmeldung zu Gunsten des Patentsuchers einstweilen die gesetzlichen Wirkungen ein (§§ 4 und 5).

Die Bekanntmachung geschieht in der Weise, dass der Name des Patentsuchers und der wesentliche Inhalt des in seiner Anmeldung enthaltenen Antrags durch den Reichsanzeiger veröffentlicht wird. Mit der Veröffentlichung ist die Anzeige zu verbinden, dass der Gegenstand der Anmeldung einstweilen gegen unbefugte Benutzung geschützt ist.

Gleichzeitig ist die Anmeldung mit sämtlichen Beilagen bei dem Patentamt zur Einsicht für jedermann auszulegen. Auf dem durch § 17 des Gesetzes bestimmten Wege kann angeordnet werden, dass die Auslegung auch ausserhalb Berlins zu erfolgen habe.

Die Bekanntmachung kann auf Antrag des Patentsuchers auf die Dauer von höchstens 6 Monaten, vom Tage des Beschlusses über die Bekanntmachung an gerechnet, ausgesetzt werden. Bis zur Dauer von 3 Monaten darf die Aussetzung nicht versagt werden.

Handelt es sich um ein im Namen der Reichsverwaltung für die Zwecke des Heeres oder der Flotte nachgesuchtes Patent, so erfolgt auf Antrag die Patenterteilung ohne jede Bekanntmachung. In diesem Falle unterbleibt auch die Eintragung in die Patentrolle.

Hier wird zunächst vorgeschrieben, dass nach dem vorläufigen Beschluss der Abteilung, dass die angemeldete Erfindung als patent-

[1]) Zehnjahresbericht, 181. Frankfurter Kongress 29.

fähig zu erachten sei, deren öffentliche Bekanntmachung ausgesprochen werden soll. Der wichtigste Punkt bei letzterer ist der, dass die Anmeldung bei dem Patentamte zur Einsicht für jedermann ausgelegt werden solle. Diese Auslegung der Patentanmeldungen ist nun ein Punkt, der zu vielen Bedenken Veranlassung gibt, und der zwar manche Vorteile, aber auch sehr viele Nachteile mit sich bringt. Die Ansichten, ob die Vorteile oder die Nachteile überwiegen, sind allerdings noch nicht vollkommen übereinstimmend. Jedoch dürften die aus dem Bestehen der Auslegehalle sich ergebenden Nachteile wohl auf alle Fälle so bedeutend sein, dass sie deren gänzliche Aufhebung oder wenigstens eine starke Einschränkung der jetzt dort herrschenden vollständigen Oeffentlichkeit wünschenswert machen.

Die Auslegung soll der Industrie Veranlassung geben, sich darüber zu unterrichten, ob eine Erfindung, die seitens des Patentamtes im allgemeinen als patentfähig anerkannt worden ist, nicht etwa doch noch irgendwie schon älteren Ursprungs ist. Während das Patentamt im allgemeinen besser als jeder andere Interessent in der Lage ist, sich über die litterarische Neuheit einer Erfindung zu unterrichten, so sind hinwiederum einzelne Gewerbetreibende in der Regel eher im stande, gelegentlich ein öffentliches Vorbenutztsein von Erfindungen nachzuweisen. Diesem Zwecke soll die Auslegung der Erfindungen dienen, und sie soll damit ein Schutz der Industrie gegen die Patentierung etwa schon bekannter Verfahren oder Apparate sein.

Damit nun von diesem Schutze in möglichst ausgedehntem Masse Gebrauch gemacht werden könne, ist im Gesetze vollständige Oeffentlichkeit der Auslegung vorgeschrieben. In der That werden denn auch gegen ausgelegte Anmeldungen auf Grund der Bekanntmachung zahlreiche Einsprüche erhoben. In den Jahren 1891 bis 1900 sind gegen 14 % der bekannt gemachten Anmeldungen Einsprüche erhoben worden, während diese Einsprüche nur bei etwa 3 % der bekannt gemachten Anmeldung Erfolg gehabt haben. Schon diese geringe Zahl der erfolgreichen Einsprüche rechtfertigt den laut gewordenen Vorschlag, lieber auf das Einspruchsverfahren zu verzichten und nach amerikanischem Vorbilde lediglich eine geheime amtliche Prüfung vorzunehmen, aber vor endgültiger Erteilung des Patentes nichts zu veröffentlichen. In der That sind die genannten Zahlen nur dazu geeignet, diesen Vorschlag zu unterstützen. Wir kommen damit schon zu einem der Uebelstände des Einspruchsverfahrens, dass nämlich Einsprüche vielfach nur erhoben werden, um das Patenterteilungsverfahren in die Länge zu ziehen und den Anmelder möglichst lange

ohne ausreichenden gesetzlichen Schutz zu lassen. Auch kommt es andererseits gelegentlich wohl vor, dass Anmelder selbst Einsprüche veranlassen, um aus irgend welchen Gründen die Erteilung eines Patentes noch zu verzögern.

Noch wichtiger ist aber ein zweiter Punkt, nämlich der, dass die Auslegehalle keineswegs nur dazu dient, um der deutschen Industrie das Material für die Erwägung zu liefern, ob man in einem bestimmten Falle Einspruch erheben solle oder nicht, sondern dass sie vielmehr in weitestem Umfange dazu benutzt wird, um die ausgelegten Anmeldungen nicht nur auszuziehen, sondern auch gewerbsmässig zu vervielfältigen und an einen grossen Kreis in- und ausländischer Interessenten zu verschicken, die am allerwenigsten daran denken, jemals Einspruch zu erheben. Die Anmeldungen wandern vielmehr alsbald nach dem Auslegetage an alle möglichen Abnehmer, die nichts Eiligeres zu thun haben, als die betreffenden Verfahren zusagenden Falls für sich auszunutzen, ohne sich um das Recht des Patentinhabers zu bekümmern. Namentlich ist es kein Geheimnis, dass die vollständig oder teilweise patentfreien Länder, wie Holland, die Schweiz u. s. w. sich auf diese Weise schnellstens in den Besitz deutscher Erfindungen zu setzen wissen. Aber auch nach anderen Ländern werden die Erfindungen geschickt und dort ausgebeutet, da ja doch kein Erfinder, die grössten Firmen etwa ausgenommen, in der Lage ist, darüber zu wachen, dass nicht irgendwo im Auslande oder sogar im Inlande seine Erfindung thatsächlich unberechtigterweise ausgeübt wird.

Es muss sogar darauf hingewiesen werden, dass die gewerbsmässigen Abschreiber von Patentanmeldungen nicht nur die ihnen vom Gesetze gegebene Möglichkeit ausbeuten, woraus man ihnen ja an und für sich keinen Vorwurf machen kann, sondern sich sogar nicht scheuen, die Anmeldungen mechanisch zu vervielfältigen und demgemäss unmittelbar dem Gesetze über den Schutz der Urheberrechte an Schriftwerken entgegen handeln. Welche heillosen Zustände in dieser Beziehung eingerissen sind, geht auch daraus hervor, dass sogar manche Zeitschriften, als wenn es sich von selbst verstände, nicht nur die Titel, sondern auch Auszüge aus den ausgelegten Anmeldungen in ihren Text aufzunehmen pflegen. Diese Zustände könnten allerdings zum Teil auch ohne Aenderungen der Gesetze beseitigt werden, insofern man gegen die Art von Nachdruck unnachsichtlich mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln vorgehen würde. Vollständig kann ihnen aber nur abgeholfen werden, wenn das Gesetz die Auslegehalle einfach aufhebt und wenn es, was noch besser wäre, ausserdem noch

die Bestimmung enthalten würde, dass auch die amtlich herauszugebenden Patentschriften nur nach Ablauf eines bestimmten Zeitraumes nach der Anmeldung oder Erteilung des Patentes erscheinen dürften. Hierdurch würde der Patentinhaber möglichst lange in dem Alleinbesitz seiner Erfindung bleiben und vor unbefugter Ausbeutung seines Besitzes geschützt sein.

Auch der dritte Grund, der bereits vorhin erwähnt wurde, ist nicht unwichtig, nämlich der, dass das ganze Auslegeverfahren die Zeit zwischen Anmeldung und Patenterteilung unnötig in die Länge zieht, und dass dieser Zeitraum für den Erfinder so gut wie verloren ist. Wirklich stichhaltige Einspruchsgründe können dann immer noch später auf dem Wege der Nichtigkeitsklage vorgebracht werden.

Auch noch ein weiterer Grund spricht gegen die Beibehaltung der öffentlichen Auslegung, das ist nämlich der, dass diese Auslegung thatsächlich eine neuheitszerstörende Wirkung ausübt. Wenn dies auch für solche Anmeldungen weniger unangenehm ist, die später patentiert werden, so ist dies doch für diejenigen Anmeldungen unter Umständen verhängnisvoll, die aus irgend einem Grunde schliesslich doch kein Patent erhalten. Zwar ist ja eigentlich die öffentliche Auslegung nur eine vertrauliche Mitteilung an die betreffenden industriellen Kreise, dass etwas zum Patent angemeldet sei und besitzt von vornherein nicht den Charakter einer öffentlichen Bekanntmachung. Indessen haben andererseits die zahlreichen Missbräuche, die sich an die öffentliche Auslegehalle anschliessen, dazu geführt, die betreffenden Anmeldungen thatsächlich so weit bekannt werden zu lassen, dass es lediglich eine rechtliche Annahme ist, wenn man behauptet, die ausgelegten Erfindungen würden dadurch nicht Gemeingut.

Auf diesen Standpunkt stellt sich z. B. die französische Rechtsprechung, die die Auslegung einer Erfindung in Deutschland als eine Vorveröffentlichung im Sinne der Patentgesetzgebung ansieht. Auch Kohler behauptet[1]), dass unter allen Umständen die öffentliche Auslegung bei dem Patentamt eine neuheitszerstörende Wirkung habe, und dass deshalb auch die in Deutschland geltende Praxis nicht zu billigen sei, die nochmalige Anmeldung eines nach der öffentlichen Auslegung zurückgezogenen Patentes zuzulassen. Es ist nun nur nötig, dass sich auch das Reichsgericht auf diesen Standpunkt stellt und bei der Beurteilung von Nichtigkeitsklagen auch seinerseits die öffentliche Auslegung im Patentamt als der Veröffentlichung durch

[1]) Kohler, Handbuch 188.

öffentliche Druckschriften gleichstehend erachtet, wie ja auch thatsächlich Auszüge aus den ausgelegten Anmeldungen, stets aber deren Titel, im Drucke erscheinen. Es ist klar, dass eine solche Praxis von den unangenehmsten Folgen für spätere Anmelder oder Neuanmelder begleitet sein müsste. Es ist deshalb auch zu deren Vermeidung zu empfehlen, die Einrichtung der öffentlichen Auslegung ganz abzuschaffen. Uebrigens sind auch häufig die Titel der ausgelegten Anmeldungen, die doch stets durch den Reichsanzeiger veröffentlicht werden, so ausführlich gehalten, dass aus diesen, ähnlich wie schon aus den Gebrauchsmustertiteln, das Wesen der Erfindung selber ersichtlich wird, statt dass sie sich nur darauf beschränkten, anzugeben, auf welchen Gegenstand sich die Erfindung bezieht.

Sollte man sich aber trotz all dieser Gründe nicht dazu entschliessen können, die öffentliche Auslegung der Erfindungen abzuschaffen, so wäre wenigstens zu überlegen, inwiefern der Auslegehalle ihre ursprüngliche Bestimmung möglichst wiedergegeben werden könnte. Man könnte vielleicht verlangen, dass die Benutzung der Auslegehalle nur solchen Personen gestattet werde, die sich irgendwie darüber auszuweisen im stande sind, dass sie ein Interesse gerade an der betreffenden Sache haben, dass sie also entweder inländische Gewerbetreibende des betreffenden Industriezweiges, oder von diesen durch eine für jeden Fall besonders auszustellende Vollmacht mit der Einsichtnahme einer bestimmten Anmeldung betraut sind. Ausländern oder deren Vertretern, minderjährigen Personen u. s. w. müsste der Besuch der Auslegehalle überhaupt untersagt sein. Auch müsste es nicht erlaubt sein, Abschriften oder Zeichnungskopien zu nehmen; diese dürften vielmehr gewünschten Falls nur von der Behörde selber gegen eine entsprechende Gebühr ausgefertigt werden. Ferner wäre jede missbräuchliche Benutzung des so erlangten Materials unter Strafe zu stellen und den betreffenden Personen die weitere Benutzung der Auslegehalle zu verbieten. Dass ausserdem die Bestimmungen des Gesetzes bezüglich des Urheberrechtes an Schriftwerken auf den Inhalt der ausgelegten Anmeldungen Anwendung finden müssten, ist selbstverständlich. Dies sollte auch jetzt schon gelten; aber in Wirklichkeit ist es fast in Vergessenheit geraten, dass die in der Auslegehalle ausgelegten Beschreibungen nicht Eigentum der Allgemeinheit, sondern des betreffenden Anmelders sind. Ueberdies wäre noch in Erwägung zu ziehen, ob man nicht etwa auch die Grundsätze des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb auf eine missbräuchliche Benutzung der ausgelegten Anmeldung anwenden könnte. Dies dürfte wohl zu

bejahen sein, insofern es sich um vertraulich erlangte Kenntnisse handelt, deren Benutzung ohne Einwilligung des rechtmässigen Besitzers nicht gestattet ist. Nötigenfalls wäre noch durch besondere Bestimmungen im Patentgesetz darauf hinzuweisen, dass die bezüglichen Gesetze auch hier Geltung haben. Etwas Aehnliches ist auch schon im österreichischen Patentgesetz vorgesehen [1]).

Dass vollends die Auslegung unter Umständen auch noch an anderen Stellen als beim Patentamte vorgenommen werden könne, wie Absatz 4 vorsieht, wäre auf alle Fälle nicht mehr zuzulassen; im übrigen ist dieser Fall praktischer Schwierigkeiten halber glücklicherweise noch nicht eingetreten.

Der letzte Absatz des Paragraphen enthält wieder einiges über die bereits mehrfach erwähnten Geheimpatente, eine Einrichtung, die wohl kaum viel Zweck haben dürfte, da die dadurch zu schützenden Erfindungen doch unter dem Schutze des militärischen Dienstgeheimnisses stehen würden. Andererseits dürfte die Heeresverwaltung wohl kaum ein Interesse daran haben, auf derartige Erfindungen ein Patent nachzusuchen, da dessen Bestehen doch irgendwie gelegentlich auch anderen Personen bekannt werden dürfte. Hierher gehören spätere Anmelder ähnlicher Erfindungen; denn diesen müssen die betreffenden Patente doch als patenthindernde Thatsachen entgegengehalten werden, sollen sie als solche überhaupt einen Wert haben. Oder ist die Entgegenhaltung von Geheimpatenten nur im Nichtigkeitsverfahren aus § 10, Ziffer 2 des Patentgesetzes zulässig? Auch eine solche Auffassung scheint ihre Berechtigung zu haben und würde jedenfalls das Geheimpatent davor schützen, ohne den Willen der Militärverwaltung jemand anderem bekannt zu werden.

§ 24.

Innerhalb der Frist von 2 Monaten nach der Veröffentlichung (§ 23) ist die erste Jahresgebühr (§ 8 Absatz 1) einzuzahlen. Erfolgt die Einzahlung nicht binnen dieser Frist, so gilt die Anmeldung als zurückgenommen

Innerhalb der gleichen Frist kann gegen die Erteilung des Patentes Einspruch erhoben werden. Der Einspruch muss schriftlich erfolgen und mit Gründen versehen sein. Er kann nur auf die Behauptung gestützt werden, dass der Gegenstand nach §§ 1 und 2 nicht patentfähig sei, oder dass dem Patentsucher ein Anspruch auf das Patent nach § 3 nicht zustehe. Im Falle des § 3 Absatz 2 ist nur der Verletzte zum Einspruch berechtigt.

Nach Ablauf der Frist hat das Patentamt über die Erteilung des Patents Beschluss zu fassen. An der Beschlussfassung darf das Mitglied, welches den Vorbescheid (§ 21) erlassen hat, nicht teilnehmen.

[1]) Oesterr. Patentges. § 57 Absatz 4.

Dieser Paragraph behandelt die Zahlung der ersten Jahresgebühr, die Gründe, die berechtigen, Einspruch zu erheben, sowie Vorschriften bezüglich der Beschlussfassung über die Patenterteilung. Von diesen Bestimmungen ist namentlich diejenige wichtig, wonach gegen die Erteilung des Patentes Einspruch erhoben werden kann, eine Frage, die mit der in § 23 erörterten Frage der öffentlichen Auslegung aufs engste zusammenhängt. Sollte die Auslegung und dadurch die Einspruchsmöglichkeit bestehen bleiben, so wäre jedenfalls vorzuschreiben, dass der Einsprechende sein Interesse an der Sache wenigstens glaubhaft macht, und dass er genötigt wird, eine eidesstattliche Erklärung darüber abzugeben, aus welchen persönlichen Gründen er Einspruch erhebt. Bis jetzt ist es wegen Mangel einer solchen Vorschrift keine seltene Sache, dass Einsprüche von vorgeschobenen Personen erhoben werden, weil sich die wahren Gegner scheuen, mit ihrem Namen hervorzutreten. So z. B. ist es auch mindestens nicht ausgeschlossen, dass der dem Namen nach Einsprechende den wirklichen Urheber seines Antrages als Zeugen oder Sachverständigen vorschlägt. Es liegt aber doch im Interesse nicht nur des Patentsuchers, sondern auch der Allgemeinheit, dass über die Personen der Prozessgegner vollständige Klarheit herrscht, als die Anmelder und Einsprechenden betrachtet werden müssen.

§ 25.

Bei der Vorprüfung und in dem Verfahren vor der Anmeldeabteilung kann jederzeit die Ladung und Anhörung der Beteiligten, die Vernehmung von Zeugen und Sachverständigen, sowie die Vornahme sonstiger zur Aufklärung der Sache erforderlicher Ermittelungen angeordnet werden.

Hierzu wäre zu bemerken, dass vielfach der Wunsch besteht, es möge in diesem Paragraphen eine Bestimmung aufgenommen werden, wonach das Patentamt unter gewissen Umständen nicht nur berechtigt, sondern auch verpflichtet ist, Sachverständige zu vernehmen, sowie die Vornahme gewisser Ermittelungen anzuordnen. Wenn, wie zu erhoffen, später sowohl der Erfinder oder sein Rechtsnachfolger einerseits, wie auch der Einsprechende andererseits nicht mehr vorgeschobene Personen sein können, so ist nicht mehr zu befürchten, dass sich etwa beide Teile nur darum zu einem übereinstimmenden Antrage in dieser Hinsicht vereinigen, um die Sache vor dem Patentamt in die Länge zu ziehen.

§ 26.

Gegen den Beschluss, durch welchen die Anmeldung zurückgewiesen wird, kann der Patentsucher, und gegen den Beschluss, durch welchen über die Ertei-

lung des Patentes entschieden wird, der Patentsucher oder der Einsprechende innerhalb eines Monats nach der Zustellung Beschwerde einlegen. Mit der Einlegung der Beschwerde sind für die Kosten des Beschwerdeverfahrens 20 Mark zu zahlen; erfolgt die Zahlung nicht, so gilt die Beschwerde als nicht erhoben.

Ist die Beschwerde an sich nicht statthaft oder ist dieselbe verspätet eingelegt, so wird sie als unzulässig verworfen.

Wird die Beschwerde für zulässig befunden, so richtet sich das weitere Verfahren nach § 25. Die Ladung und Anhörung der Beteiligten muss auf Antrag eines derselben erfolgen. Dieser Antrag kann nur abgelehnt werden, wenn die Ladung des Antragstellers in dem Verfahren vor der Anmeldeabteilung bereits erfolgt war.

Soll die Entscheidung über die Beschwerde auf Grund anderer als der in dem angegriffenen Beschlusse berücksichtigten Umstande erfolgen, so ist den Beteiligten zuvor Gelegenheit zu geben, sich hierüber zu äussern.

Das Patentamt kann nach freiem Ermessen bestimmen, inwieweit einem Beteiligten im Falle des Unterliegens die Kosten des Beschwerdeverfahrens zur Last fallen, sowie anordnen, dass dem Beteiligten, dessen Beschwerde für gerechtfertigt befunden ist, die Gebühr (Absatz 1) zurückgezahlt wird.

In diesem Paragraphen wird von dem Rechte des Patentsuchers oder des Einsprechenden gehandelt, Beschwerde gegen die Beschlüsse oder vielmehr gegen die Entscheidungen der Anmeldeabteilung zu erheben. Der Inhalt dieses Paragraphen findet an sich wohl allgemeine Zustimmung; dagegen ist andererseits vielfach darauf hingewiesen worden, dass mit der Entscheidung der Beschwerdeabteilung, die eine Anmeldung zurückweist, die Sache für den Patentsucher nicht erledigt sein dürfe, da der bisherige Zustand diesen gegenüber dem Einsprechenden wesentlich benachteiligt.

In der That ist jetzt der Anmelder nach der Zurückweisung seines Gesuches durch die Beschwerdeabteilung ausser stande, seine Anmeldung noch weiter zu verfolgen, es sei denn auf dem umständlichen und im allgemeinen vollständig aussichtslosen Wege der nochmaligen Anmeldung. Der Einsprechende dagegen kann sich nach der Erteilung des Patentes noch der Nichtigkeitsklage zu dessen weiterer Anfechtung bedienen, für die ihm ausserdem nach dem Entwurf des Vereins drei Instanzen zur Verfügung stehen würden. Unter diesen Umständen hat der Verein denn auch die Forderung aufgestellt[1]):

„Gegen die Entscheidung der Beschwerdeabteilung steht dem Anmelder ein weiteres Rechtsmittel zu."

Als dieses weitere Rechtsmittel würde bei der jetzigen Lage der Dinge vielleicht die Berufung an die Nichtigkeitsabteilung eingeführt werden können, die ja auch sonst, bei Erhebung einer Nichtigkeits-

[1]) Frankfurter Kongress 32; fast einstimmig.

klage, die Sache erneut behandeln würde. Bei Einführung der beantragten Sondergerichtsbarkeit würde selbstverständlich der dadurch geschaffene Instanzenweg auch für die sogenannte Klage auf Patenterteilung zuständig sein.

§ 27.

Ist die Erteilung des Patents endgültig beschlossen, so erlässt das Patentamt darüber durch den Reichsanzeiger eine Bekanntmachung und fertigt demnächst für den Patentinhaber eine Urkunde aus.

Wird die Anmeldung nach der Veröffentlichung (§ 23) zurückgenommen oder wird das Patent versagt, so ist dies ebenfalls bekannt zu machen. Die eingezahlte Jahresgebühr wird in diesen Fällen erstattet. Mit der Versagung des Patents gelten die Wirkungen des einstweiligen Schutzes als nicht eingetreten.

Es hat sich gelegentlich gezeigt, dass sehr unangenehme Folgen für den Patentinhaber daraus entstehen können, dass der Inhalt der Patenturkunde mit dem Erteilungsbeschlusse oder mit dem Inhalt der Patentanmeldung nicht genügend übereinstimmt. Näheres hierüber wurde bereits bei § 10 gesagt, als die Gründe erörtert wurden, die für die Nichtigkeitserklärung eines Patentes geltend gemacht werden dürfen. Jedenfalls wird auch abgesehen davon das Patentamt nach den bisher gemachten Erfahrungen mehr als bisher Sorge dafür tragen müssen, dass jede nachträgliche Ueberarbeitung der Patentbeschreibung vollständig vermieden wird, sei es auch, dass gerade diese Ueberarbeitung geeignet erscheint, den Erfindungsgedanken besonders deutlich hervortreten zu lassen, oder etwaige Unklarheiten des Ausdrucks zu beheben. Es wird sich empfehlen, diese Ueberarbeitung jetzt schon stets vor der Vorlage des Erteilungsbeschlusses vorzunehmen und die endgültige Fassung dem Patentanmelder vor der Entscheidung noch einmal vorzulegen.

Unter diesen Umständen würde folgender Beschluss des Frankfurter Kongresses wohl einen etwas anderen Sinn erhalten [1]).

Dem Anmelder ist die Patentschrift zur Aeusserung vorzulegen, falls das Patentamt eine Aenderung der ursprünglichen Beschreibung oder Zeichnung vornehmen will; dem Anmelder steht gegen die Aenderung das Recht der Beschwerde zu.

Ferner ist gegen den Beschluss des Hamburger Kongresses nichts einzuwenden [2]):

Der Präsident des Kaiserlichen Patentamtes wolle verfügen, dass in den Patentschriften der Tag der durch den Reichsanzeiger erfolgten

[1]) Frankfurter Kongress 35.

[2]) Hamburger Kongress 60; ohne Widerspruch angenommen.

Bekanntmachung über die beschlossene Erteilung des Patentes angegeben wird.

Schliesslich könnten vielleicht sogar alle hier in Betracht kommenden Daten den Patentvorschriften aufgedruckt werden, nämlich der Tag der Anmeldung, der Beginn der Patentdauer, der Zeitraum der öffentlichen Auslegung, das Datum des Erteilungsbeschlusses, das Datum der Zustellung des Erteilungsbeschlusses und dasjenige, an dem dieser rechtskräftig geworden ist, sowie den Tag der öffentlichen Bekanntmachung im Reichsanzeiger und vielleicht noch derjenige für die Bekanntmachung im Patentblatt. Dazu kämen dann noch die etwaigen Hinweise auf in Anspruch genommene Prioritätsfristen, die sich von ausländischen Anmeldungen ableiten. Damit wäre wohl allen Wünschen Genüge gethan, die man hier aussprechen kann, und jedes irgendwie in Betracht kommende Datum kann ohne weiteres aus der Patentschrift entnommen werden.

§ 28.

Die Einleitung des Verfahrens wegen Erklärung der Nichtigkeit oder wegen Zurücknahme des Patents erfolgt nur auf Antrag.

Im Falle des § 10, Nr. 3 ist nur der Verletzte zu dem Antrage berechtigt.

Im Falle des § 10, Nr. 1 ist nach Ablauf von 5 Jahren, von dem Tage der über die Erteilung des Patents erfolgten Bekanntmachung (§ 27 Absatz 1) gerechnet, der Antrag unstatthaft.

Der Antrag ist schriftlich an das Patentamt zu richten und hat die Thatsachen anzugeben, auf welche er gestützt wird. Mit dem Antrage ist eine Gebühr von 50 Mark zu zahlen. Erfolgt die Zahlung nicht, so gilt der Antrag als nicht gestellt. Die Gebühr wird erstattet, wenn das Verfahren ohne Anhörung der Beteiligten beendet wird.

Wohnt der Antragsteller im Auslande, so hat er dem Gegner auf dessen Verlangen Sicherheit wegen der Kosten des Verfahrens zu leisten. Die Höhe der Sicherheit wird von dem Patentamt nach freiem Ermessen festgesetzt. Dem Antragsteller wird bei Anordnung der Sicherheitsleistung eine Frist bestimmt, binnen welcher die Sicherheit zu leisten ist. Erfolgt die Sicherheitsleistung nicht vor Ablauf der Frist, so gilt der Antrag als zurückgenommen.

In diesem Paragraphen wird das Verfahren bezüglich der Nichtigkeitserklärung von Patenten geregelt und zunächst bestimmt, dass dies Verfahren nur auf Antrag eingeleitet werden könne. Es folgt daraus, dass es in jedem Stadium durch Zurückziehung des Antrags unterbrochen werden kann, ein Zustand, der vielleicht nicht ganz befriedigend ist. Denn da das Patent die öffentliche Anerkennung der Thatsache bildet, dass sein Inhaber der Allgemeinheit gegenüber besondere Rechte besitzt, so wäre es wünschenswert, dass wenigstens ein einmal eingeleitetes Nichtigkeitsverfahren von Amts wegen weiter

durchgeführt werden müsste, um die Rechtmässigkeit des Patentes unzweifelhaft feststellen zu können. Es könnte dann auch eine zweite Forderung erfüllt werden, nämlich die, dass wegen ein und derselben Thatsache nur einmal eine Nichtigkeitsklage erhoben werden darf[1]). Der Patentinhaber wäre dann dagegen geschützt, dass nach Zurückweisung einer Nichtigkeitsklage diese dann von einem zweiten Gegner und mit denselben Gründen wieder erhoben werden könnte. Ferner müsste bestimmt werden, dass nur der zur Stellung jenes Antrages berechtigt sein solle, der ein eigenes Interesse an der Sache wenigstens glaubhaft macht. Bei der jetzigen Sachlage kann z. B., wie bereits beim Einspruche bemerkt, der vorgeschobene Kläger den wirklichen Kläger als Zeugen vorschlagen, und was dergleichen Schiebungen mehr sind. Man könnte sogar auch, wie in Oesterreich, die mutwillige Erhebung einer Nichtigkeitsklage unter Strafe stellen[2]).

Dass im Falle des § 10 Ziffer 3 nur der Verletzte zur Stellung des Antrags berechtigt sein soll, würde nach der Aufhebung jener Bestimmung seine Bedeutung verlieren. Im übrigen wurde auf dem Kölner Kongress zu diesem Absatz folgender Beschluss gefasst:

Wenn der wesentliche Inhalt einer Patentanmeldung den Beschreibungen, Zeichnungen, Modellen, Gerätschaften oder Einrichtungen eines anderen oder einem von diesem angewendeten Verfahren ohne Einwilligung desselben entnommen ist, soll der redliche Besitzer der Erfindung das Recht haben, neben dem Einspruch oder der Klage wegen Entnahme (§ 10 Ziffer 3) das Patent mit der Priorität der ersten Einreichung beanspruchen zu können, sofern er die Anmeldung seinerseits innerhalb eines Monats nach der Entscheidung bewirkt.

Es wurde schon bei § 10 darauf hingewiesen, dass es nicht einzusehen ist, warum der rechtmässige Inhaber der Erfindung das zu Unrecht erteilte Patent nur im Wege einer neuen Anmeldung erlangen solle, und dass es genügen würde, zu bestimmen, dass das Patent, wie es ist, ohne weiteres auf den rechtmässigen Inhaber überschrieben werden soll.

Im Falle des § 10 Absatz 1, also im Falle mangelnder Patentfähigkeit der betreffenden Erfindung, insbesondere bei fehlender Neuheit, ist nur innerhalb eines Zeitraumes von 5 Jahren nach dem Tage der über die Erteilung des Patentes erfolgten Bekanntmachung der Antrag auf Nichtigkeit statthaft. Diese Bestimmung ist von sehr grosser Wichtigkeit für die Industrie. Einmal ist sie geeignet, den

[1]) Oesterr. Patentges. § 67 Absatz 1, § 93.
[2]) Oesterr. Patentges. § 82.

Patentinhaber vor Nichtigkeitsklagen zu behüten, die nur aus Böswilligkeit angestrengt werden, und zweitens trägt sie dem Umstande Rechnung, dass bei dem so schnellen Fortschritte der Technik es selbst für Kenner des betreffenden Faches oft gar nicht möglich ist, sich nach 5 Jahren nach der Bekanntmachung in die vor der Anmeldung der betreffenden Erfindung herrschenden Anschauungen zu versetzen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Anmeldung der Erfindung ausserdem oft bereits jahrelang vor dem Tage der Erteilung stattfindet, so dass vielfach nicht ein Zeitraum von 5, sondern von 10 oder mehr Jahren in Betracht kommen kann.

Man muss bedenken, dass sich in einem so langen Zeitraum alle Verhältnisse derartig umgestaltet haben können, und zwar gerade vielfach durch den Einfluss der angefochtenen Erfindung, dass es später geradezu unbegreiflich erscheint, wie eine so selbstverständliche Sache habe patentiert werden dürfen. Man wird — dann erst — leicht finden, dass sie mit früher Bekanntem so viel Aehnlichkeit besessen habe und aus diesem mit solcher Selbstverständlichkeit zu folgern gewesen sei, dass von Patentfähigkeit überhaupt nicht und von Neuheit wohl kaum die Rede sein könne. Welche Mühe aber gerade die Ueberwindung des jetzt anscheinend so kleinen Raumes zwischen dem früher Bekannten und dem Neuen gemacht hat, und wie man sogar allseitig der Ansicht gewesen ist, dass die von dem Erfinder verwirklichte Forderung aus theoretischen und praktischen Gründen eine Unmöglichkeit darstelle, daran denkt später keiner. Auch die Verschiebung der Bedeutung gewisser Fachausdrücke ist hier nicht zu vernachlässigen. So z. B. verstand man vor Einführung des Gasglühlichtes unter Glühlicht ganz selbstverständlich nur elektrisches Glühlicht, während man jetzt namentlich auch das Gasglühlicht mit diesem Ausdruck bezeichnet.

Es gehört überhaupt zu den grundlegenden Irrtümern der gerichtlichen Praxis, dass angenommen wird, der Mensch habe ein fast unbegrenztes und untrügliches Erinnerungsvermögen an frühere Vorgänge, während er in Wirklichkeit oft selbst Sachen nicht einmal mehr richtig wiederzugeben weiss, die vor nur einer Stunde geschehen sind. Es ist von genauen Beobachtern schon vielfach darauf hingewiesen, dass dies selbst für scheinbar ganz einfache Vorfälle gilt, wie z. B. für den Hergang eines zwischen zwei Personen ausgebrochenen Streites oder dergl. Wieviel mehr wird dies in Angelegenheiten der Fall sein, wo es auf Glauben und Meinen ankommt, und wo die Beteiligten natürlich stets zu der Annahme neigen, dass

sie ihre gegenwärtigen Ansichten auch in früheren Jahren schon gehabt hätten.

Ferner ist es aber auch nur eine Forderung der Billigkeit, dass der Patentinhaber nach einer gewissen Zeit gegen jede weitere Anfechtung seines Patentes geschützt sein muss, und dass dessen etwaige Gegner ihre Ansprüche nur innerhalb eines gewissen Zeitraumes geltend machen können. Diese Forderung der Verjährung ist hier ebensowohl gerechtfertigt wie bei allen anderen Rechten, wo sie ebenfalls teils nach einer kürzeren, teils nach einer längeren Zeit erfüllt wird. Die im Patentgesetz vorgeschriebene Frist von 5 Jahren nach der Patenterteilung ist gar nicht einmal als eine verhältnismässig kurze Frist zu bezeichnen, sondern im Verhältnis zu der kurzen Dauer des Patentes überhaupt reichlich lang bemessen. Was nach Ablauf dieser Zeit etwa an Nichtigkeitsgründen noch zu Tage gefördert wird, muss jedenfalls den Verdacht gegen sich haben, dass es die inzwischen eingetretene Ungewissheit über die zur Zeit der Patentanmeldung oder Erteilung vorhandene Lage der Technik sich zu Nutze machen will.

Indessen hat trotzdem das Bestehen dieser Frist zahlreiche Anfechtungen erfahren, und zwar ist es hier namentlich das Schlagwort von den sogenannten Wegelagererpatenten gewesen, das das Seinige zur Verwirrung der Meinungen beigetragen hat. Nach der hierdurch ausgedrückten Theorie — denn in der Praxis scheinen entsprechende Fälle wohl noch nicht vorgekommen zu sein — sollen unredliche Erfinder die 5jährige Frist benutzen, um ganz harmlos erscheinende Dinge zum Patent anzumelden, und diese Anmeldungen sollten dann dem Patentamt gegenüber und die ganzen 5 Jahre nach der Erteilung als die unbedeutendsten Sachen von der Welt erklärt werden, die in die Rechte von niemand sonst eingreifen. Wenn nun die 5 Jahre herum seien, so träten die Inhaber plötzlich mit dem wahren Kern ihrer Erfindung hervor, belangten jedermann wegen Patentverletzung und würden eine wahre Plage für die Industrie. Es erscheint schon von vornherein etwas unglaublich, dass jemand Sachen zum Patent anmeldet, um damit 6 bis 8 Jahre später — denn es handelt sich hier um den Zeitraum nach der Anmeldung — unredliche Manöver machen zu wollen, deren Erfolg zum mindesten sehr fraglich ist.

Man muss demnach eine gewisse Verjährungsfrist für die Erhebung der Nichtigkeitsklage durchaus für gerecht anerkennen. Man muss sogar im Gegenteil die Forderung stellen, dass diese Frist in ihrer ursprünglichen Bedeutung wieder hergestellt werde, da sie in der That durch die Praxis des Reichsgerichts in einem grossen Um-

fange beseitigt worden ist. Während nämlich das Gesetz es vorsieht, dass das Patent nur dann selbst nach Ablauf der 5 Jahre für nichtig erklärt werden kann, wenn die Erfindung Gegenstand des Patentes eines früheren Anmelders ist, und wenn damit nur das gleichzeitige Bestehen mehrerer Patente auf ein und denselben Gegenstand verhindert werden sollte, so hat das Reichsgericht den Sinn dieses Satzes dahin erweitert, dass die 5jährige Frist auch dann nicht Geltung haben solle, wenn die Erfindung Gegenstand des Patentes eines früheren Anmelders war. Es sind also nach dieser Praxis Klagen auf Nichtigkeit gegen ein Patent dann stets zulässig, wenn man den betreffenden Erfindungsgegenstand schon in irgend einem früheren Patent geglaubt hat nachweisen zu können.

Trotzdem hierdurch die 5jährige Frist ihre Wichtigkeit zum grossen Teile verloren hat, so fand sie doch immer noch zahlreiche Gegner, da es natürlich nicht ausgeschlossen erschien, dass das Reichsgericht später einmal wieder zu einer anderen Auslegung kommen würde. Allerdings wurde auf dem Kölner Kongress der Antrag der Kommission abgelehnt, die deren vollständige Aufhebung vorschlug; jedoch wurde ein weiterer Antrag angenommen [1]):

Es wird vorgeschlagen, dem § 28 Absatz 3 des Patentgesetzes folgenden Zusatz zu geben:

Jedoch ist auch nach Ablauf dieser Frist der Antrag von Seiten desjenigen statthaft, der für eine innerhalb der fünfjährigen Frist begangene Verletzung des Patentes in Anspruch genommen wird und im Laufe des gegen ihn schwebenden Verfahrens den Nichtigkeitseinwand des § 10 Ziffer 1 erhoben hat.

Die Verwirklichung dieses Antrages würde eine wesentliche Verzögerung von Patentverletzungsklagen bedeuten, insofern sie innerhalb der nächsten 5 bis 6 Jahre nach der Patenterteilung angestrengt werden.

Gegen die Höhe der mit dem Nichtigkeitsantrage zu erlegenden Gebühr von 50 Mark sind wohl Einwendungen kaum erhoben worden; es ist jedenfalls gut, dass derjenige, der an der Nichtigkeitserklärung eines Patentes ein Interesse zu haben glaubt, zu den Kosten des Verfahrens von vornherein etwas beiträgt.

§ 29.

Nachdem die Einleitung des Verfahrens verfügt ist, fordert das Patentamt den Patentinhaber unter Mitteilung des Antrags auf, sich über denselben innerhalb eines Monats zu erklären.

---

[1]) Kölner Kongress 68, 138. Stimmenverhältnis 27 : 33.

Erklärt der Patentinhaber binnen der Frist sich nicht, so kann ohne Ladung und Anhörung der Beteiligten sofort nach dem Antrage entschieden und bei dieser Entscheidung jede von dem Antragsteller behauptete Thatsache für erwiesen angenommen werden.

§ 30.

Widerspricht der Patentinhaber rechtzeitig, oder wird im Falle des § 29 Absatz 2 nicht sofort nach dem Antrage entschieden, so trifft das Patentamt, und zwar im ersteren Falle unter Mitteilung des Widerspruchs an den Antragsteller, die zur Aufklärung der Sache erforderlichen Verfügungen. Es kann die Vernehmung von Zeugen und Sachverständigen anordnen. Auf dieselben finden die Vorschriften der Zivilprozessordnung entsprechende Anwendung. Die Beweisverhandlungen sind unter Zuziehung eines beeidigten Protokollführers aufzunehmen.

Die Entscheidung erfolgt nach Ladung und Anhörung der Beteiligten.

Wird die Zurücknahme des Patents auf Grund des § 11, Nr. 2 beantragt, so muss der diesem Antrage entsprechenden Entscheidung eine Androhung der Zurücknahme unter Angabe von Gründen und unter Festsetzung einer angemessenen Frist vorausgehen.

Was hierzu zu bemerken wäre, ist bereits zu § 11 gesagt worden.

§ 31.

In der Entscheidung (§§ 29, 30) hat das Patentamt nach freiem Ermessen zu bestimmen, zu welchem Anteile die Kosten des Verfahrens den Beteiligten zur Last fallen.

§ 32.

Die Gerichte sind verpflichtet, dem Patentamt Rechtshilfe zu leisten. Die Festsetzung einer Strafe gegen Zeugen und Sachverständige, welche nicht erscheinen oder ihre Aussage oder deren Beeidigung verweigern, sowie die Vorführung eines nicht erschienenen Zeugen erfolgt auf Ersuchen durch die Gerichte.

§ 33.

Gegen die Entscheidung des Patentamts (§§ 29, 30) ist die Berufung zulässig. Die Berufung geht an das Reichsgericht. Sie ist binnen 6 Wochen nach der Zustellung bei dem Patentamte schriftlich anzumelden und zu begründen.

Durch das Urteil des Gerichtshofes ist nach Massgabe des § 31 auch über die Kosten des Verfahrens zu bestimmen.

Im übrigen wird das Verfahren vor dem Gerichtshof durch ein Regulativ bestimmt, welches von dem Gerichtshof zu entwerfen ist und durch Kaiserliche Verordnung unter Zustimmung des Bundesrats festgestellt wird.

Was zu diesem Paragraphen zu bemerken wäre, ist bereits hinter § 19 in dem Abschnitt über den Patentgerichtshof gesagt worden. Im übrigen würde ja auch die Nichtigkeitsklage bei Einrichtung des Patentgerichtshofes schon von vornherein statt beim Patentamt, vielmehr bei diesem anhängig gemacht werden. Sollte der Patentgerichtshof in der vorgeschlagenen Form nicht zu stande kommen, so wäre

der betreffende Senat des Reichsgerichtes unbedingt ausser mit einigen nur juristisch vorgebildeten auch mit einigen technisch erfahrenen Richtern zu besetzen.

Bezüglich des Verfahrens in Patentsachen hat der Hamburger Kongress ferner noch folgenden Beschluss gefasst, der etwas grundsätzlich Neues in das Patentgesetz hereinbringen würde, der aber nur einer billigen Forderung entspricht[1]):

Grundsätzlich empfiehlt sich die Einführung der Wiederaufnahme des Verfahrens und die Wiedereinsetzung in den vorigen Stand für das Patentwesen.

Beide Rechte bedürfen mit Rücksicht auf die Abweichung des patentamtlichen Verfahrens von dem Verfahren der C.P.O., sowie mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der materiellen Folgen beider Verfahren einer besonderen Ausgestaltung für das Patentwesen, insbesondere hinsichtlich der Regelung der inzwischen erworbenen Rechte gutgläubiger dritter Personen.

Dass auch die Einrichtung der Anschlussberufung in Patentsachen wünschenswert sei, ist bei Fassung dieses Antrages wohl nur übersehen worden. Merkwürdigerweise hat das Reichsgericht deren Zulassung bis jetzt für ausgeschlossen erklärt, weil sie im Patentgesetz nicht ausdrücklich vorgesehen sei.

§ 34.

In betreff der Geschäftssprache vor dem Patentamt finden die Bestimmungen des Gerichtsverfassungsgesetzes über die Gerichtssprache entsprechende Anwendung. Eingaben, welche nicht in deutscher Sprache abgefasst sind, werden nicht berücksichtigt.

G. Strafen und Entschädigung.

§ 35.

Wer wissentlich oder aus grober Fahrlässigkeit den Bestimmungen der §§ 4 und 5 zuwider eine Erfindung in Benutzung nimmt, ist dem Verletzten zur Entschädigung verpflichtet.

Handelt es sich um eine Erfindung, welche ein Verfahren zur Herstellung eines neuen Stoffes zum Gegenstand hat, so gilt bis zum Beweise des Gegenteils jeder Stoff von gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt.

Zu diesem Paragraphen hat der Kölner Kongress einstimmig nachstehendem Wunsche Ausdruck gegeben[2]):

---

[1]) Hamburger Kongress 138; widerspruchslos.

[2]) Kölner Kongress 83.

Es ist wünschenswert, dem § 35 Absatz 1 folgenden Zusatz zu geben:

Liegt der Patentverletzung weder Vorsatz noch grobe Fahrlässigkeit zu Grunde, so hat der Verletzte einen Anspruch in der Höhe der Bereicherung.

Auch dieser Forderung kann man nur zustimmen.

§ 36.

Wer wissentlich den Bestimmungen der §§ 4 und 5 zuwider eine Erfindung in Benutzung nimmt, wird mit Geldstrafe bis zu 5000 Mark oder mit Gefängnis bis zu einem Jahr bestraft.

Die Strafverfolgung tritt nur auf Antrag ein. Die Zurücknahme des Antrags ist zulässig.

Wird auf Strafe erkannt, so ist zugleich dem Verletzten die Befugnis zuzusprechen, die Verurteilung auf Kosten des Verurteilten öffentlich bekannt zu machen. Die Art der Bekanntmachung, sowie die Frist zu derselben ist im Urteil zu bestimmen.

§ 37.

Statt jeder aus diesem Gesetze entspringenden Entschädigung kann auf Verlangen des Beschädigten neben der Strafe auf eine an ihn zu erlegende Busse bis zum Betrage von 10 000 Mark erkannt werden. Für diese Busse haften die zu derselben Verurteilten als Gesamtschuldner.

§ 38.

In bürgerlichen Rechtsstreitigkeiten, in welchen durch Klage oder Widerklage ein Anspruch auf Grund der Bestimmungen dieses Gesetzes geltend gemacht ist, wird die Verhandlung und Entscheidung letzter Instanz im Sinne des § 8 des Einführungsgesetzes zum Gerichtsverfassungsgesetze dem Reichsgericht zugewiesen.

Dieser Paragraph wäre bei Einführung einer Sondergerichtsbarkeit in Patentsachen so zu ändern, dass an Stelle des Reichsgerichts jene Sondergerichtsbarkeit eintreten würde.

§ 39.

Die Klagen wegen Verletzung des Patentrechts verjähren rücksichtlich jeder einzelnen dieselbe begründenden Handlung in 3 Jahren.

§ 40.

Mit Geldstrafe bis zu 1000 Mark wird bestraft:

1. Wer Gegenstände oder deren Verpackung mit einer Bezeichnung versieht, welche geeignet ist, den Irrtum zu erregen, dass die Gegenstände durch ein Patent nach Massgabe dieses Gesetzes geschützt seien;
2. wer in öffentlichen Anzeigen, auf Aushängeschildern, auf Empfehlungskarten oder in ähnlichen Kundgebungen eine Bezeichnung anwendet, welche geeignet ist, den Irrtum zu erregen, dass die darin erwähnten Gegenstände durch ein Patent nach Massgabe dieses Gesetzes geschützt seien.

Aehnlich wie beim Warenzeichengesetz der Wunsch aufgetaucht ist, dass auch mündliche Vergehungen gegen jenes Gesetz unter Strafandrohung gestellt werden sollten, so ist es auch hier zu empfehlen, wenn eine Bestimmung aufgenommen wird, wonach auch derjenige sich strafbar macht, der von ihm feil gehaltene Gegenstände mündlich als unter Patentschutz stehend bezeichnet.

Ob es übrigens vorgeschrieben werden soll, patentierte Gegenstände als patentiert zu bezeichnen, ist vom deutschen Gesetz durch Nichterwähnung dieses Umstandes dahin entschieden worden, dass dies nicht nötig ist. Es ist dieser Zustand auch jedenfalls der beste, da, wie bereits bemerkt, niemand etwas ohne weiteres nachahmen soll, was unter Umständen unter gesetzlichem Schutz stehen könnte. Die in einigen ausländischen Gesetzgebungen sich findende Vorschrift, dass patentierte Gegenstände als solche zu kennzeichnen sind, widrigenfalls etwaige Nachahmung straffrei ausgeht, lässt das Recht an patentierten Erfindungen zu sehr als ein Ausnahmerecht erscheinen, das nur demjenigen gegenüber Geltung habe, der ausdrücklich von seinem Vorhandensein benachrichtigt worden ist. Ein solches Ausnahmerecht ist aber weder das Recht an Erfindungen, noch überhaupt irgend ein anderes Gebiet des geistigen Eigentums, da dessen Objekte ebensowenig im Zweifelsfalle als herrenlos betrachtet werden dürfen, wie es auch mit beweglichen oder unbeweglichen körperlichen Sachen der Fall ist.

H. Verhältnis zum Gebrauchsmustergesetz.

Neben dem Patentgesetz vom 7. April 1891 besitzt Deutschland noch ein zweites Gesetz zum Schutz von Erfindungen, nämlich das Gebrauchsmusterschutzgesetz vom 1. Juni 1891, das mit jenem zugleich in Kraft getreten ist und sich mit ihm teils ergänzt, teils auch mit ihm in Wettbewerb tritt, da es vielfach fraglich ist, welches von beiden Gesetzen zum Schutze der betreffenden Erfindungen anzuwenden ist, andererseits auch oft beide Gesetze gleichzeitig Anwendung finden können.

Ueber die Voraussetzungen des Gebrauchsmusterschutzes sagt § 1 des Gesetzes:

Modelle von Arbeitsgerätschaften oder Gebrauchsgegenständen oder von Teilen derselben werden, insoweit sie dem Arbeits- oder Gebrauchszweige durch eine neue Gestaltung, Anordnung oder Vorrichtung dienen sollen, als Gebrauchsmuster nach Massgabe dieses Gesetzes geschützt.

Modelle gelten insoweit nicht als neu, als sie zur Zeit der auf Grund dieses Gesetzes erfolgten Anmeldung bereits in öffentlichen Druckschriften beschrieben oder im Inlande offenkundig vorbenutzt sind.

Aus diesen grundlegenden Bestimmungen und aus dem übrigen Inhalte des Gesetzes ergibt sich als Unterschied zwischen dem eigentlichen Patentschutz und dem Gebrauchsmusterschutz folgendes:

Erstens ist der Gebrauchsmusterschutz nur für solche Erfindungen vorgesehen, die durch ein Modell darstellbar sind. Sein Umfang fällt infolgedessen teilweise mit dem Gebiete zusammen, das nach dem schweizerischen Patentgesetz als Gegenstand des Patentschutzes gilt, insofern Vorbedingung der Schutzfähigkeit das Vorliegen eines Modelles ist. Verfahren sind demnach beiderseits von dem gesetzlichen Schutz ausgeschlossen, so dass hier die Wünsche der grossen chemischen Industrie in weitestem Masse Berücksichtigung gefunden haben, die dahin zielen, dass die Erlangung eines gesetzlichen Schutzes für eine Erfindung möglichst erschwert werden möge. Während aber die Schweiz diese geradezu vom Patentschutze ausgeschlossen hat, so ist man in Deutschland nicht so weit gegangen, eine solche dem allgemeinen Interesse so sehr zuwiderlaufende Forderung zu stellen, sondern hat sich damit begnügt, gewisse Erfindungen nur von dem Geltungsbereich des Gebrauchsmustergesetzes anzunehmen, während man für die unter Patentschutz zu stellenden Erfindungen eine besondere scharfe Anwendung der Prüfungsvorschriften des Patentgesetzes fordert.

Uebrigens wird dieser Forderung der chemischen Industrie auch innerhalb des Patentgesetzes durch die Praxis des Patentamtes Rechnung getragen, da die Wünsche der Vertreter der grossen chemischen Fabriken dazu geführt haben, dass gerade die chemische Verfahren und Apparate betreffenden Erfindungen vom Patentamt besonders genau auf Patentfähigkeit, das heisst hier auf Vorliegen eines erheblicheren Erfindungsgedankens geprüft werden. Diese Prüfung ist thatsächlich strenger, als es bei den Erfindungen aus den übrigen Gebieten der Technik der Fall ist.

Ob übrigens diese Forderung der grossen chemischen Industrie thatsächlich im Interesse der Allgemeinheit und namentlich auch der Erfinder liegt, mag bezweifelt werden. Jedenfalls gehen jene Forderungen in erster Linie von den Vertretern gewisser bedeutender Firmen aus, die die Erfindungen ihrer Angestellten auf den Namen der betreffenden Gesellschaft anzumelden pflegen.

Uebrigens sind vom Gebrauchsmusterschutz nicht allein die Ver-

fahren ausgeschlossen, sondern es wird auch ein grosser Teil der durch Modelle darstellbaren Erfindungen nicht davon getroffen, und zwar deshalb, weil sich der Schutz dieses Gesetzes nur auf Arbeitsgerätschaften oder Gebrauchsgegenstände oder auf Teile davon bezieht. Hierdurch sind alle Konstruktionen ausgeschlossen, die sich nicht als unter diesen Begriff fallend kennzeichnen, insbesondere bauliche Konstruktionen, grössere Maschinen, zusammengesetzte Apparate u. s. w. Die gerichtliche Praxis hat den Geltungsbereich des Gebrauchsmustergesetzes, wie er in § 1 festgelegt wird, überdies noch in einem recht engen Sinne begrenzt, so dass es oft recht zweifelhaft ist, ob das betreffende Modell wirklich nun auch durch Gebrauchsmuster geschützt werden kann, oder ob es nicht vielmehr eine davon ausgeschlossene Erfindung verkörpert.

Bei einer Umgestaltung der Gesetze zum Schutz der Erfindungen wäre es jedenfalls wünschenswert, die in der zu engen Begrenzung des Schutzgebietes liegenden Nachteile für die Erfinder zu beseitigen und auszusprechen, dass das Gesetz überhaupt alle durch Modelle darstellbare Erfindungen oder Neuerungen zu schützen berufen ist.

Ferner braucht, wie aus dem Vorhergehenden schon hervorging, der Erfindungsgehalt einer als Gebrauchsmuster zu schützenden Erfindung nicht so gross zu sein, als wenn diese zum Patent angemeldet würde. Unter diesen Umständen ist denn auch im Gebrauchsmusterschutzgesetze das Wort Erfindung vollständig vermieden worden und dafür der jedenfalls sehr wenig zutreffende Name Gebrauchsmuster eingeführt worden. Durch diese Bezeichnung wird die Stellung des Gebrauchsmusterschutzgesetzes im ganzen System der gewerblichen Schutzgesetzgebung wesentlich verschoben, da sich hieraus der Anschein ergibt, dass es sich um ein Musterschutzgesetz und nicht um ein Erfindungsschutzgesetz handele. Während aber die eigentlichen Musterschutzgesetze nur solche Neugestaltungen zu schützen bestimmt sind, die sich als Aenderungen in Form und Dekoration der betreffenden Erzeugnisse darstellen, und mit den Gesetzen zum Schutze der Urheberrechte an künstlerischen Erzeugnissen verwandte Gegenstände betreffen, so stellt das Gebrauchsmustergesetz ausdrücklich die Forderung auf, dass die betreffenden Gegenstände einem Gebrauchszwecke durch eine neue Anordnung dienen sollen, also eine gewerbliche Anwendung gestatten.

Das zu schützende Gebrauchsmuster fällt also damit ohne weiteres unter den Begriff einer Erfindung. Allerdings darf hierbei dieser Begriff nur in seinem eigentlichen Sinne verstanden werden, nicht aber

in dem engeren Sinne, wie er von vielen Auslegern des Patentgesetzes gebraucht, und wobei unter Erfindung ohne weiteres eine erhebliche Erfindung verstanden wird. Allerdings ist ja die Grenze zwischen blossen technischen Massnahmen, die keinen Aufwand an erfinderischer Thätigkeit voraussetzen, und zwischen wirklichen Erfindungen sehr unsicher, und es wird in letzter Linie nur Sache der Zweckmässigkeit sein, wo man die technische Massnahme aufhören und die Erfindung anfangen lassen will.

Durch das Bestehen eines besonderen Patentgesetzes und eines besonderen Gebrauchsmustergesetzes hat es sich nun ganz von selbst so gemacht, dass nur Erfindungen von einer gewissen Grösse als des Patentschutzes fähig angesehen werden, während man für kleinere Erfindungen allein den Gebrauchsmusterschutz für gesetzlich zulässig hält. Indessen gibt es auch hier noch ein ziemliches Gebiet, für das beide Gesetze Geltung haben, und es werden demnach auch zahlreiche Erfindungen der Sicherheit halber zu beiden gesetzlichen Schutzarten angemeldet.

Ein weiterer Unterschied zwischen diesen besteht in dem Fortfall einer Vorprüfung bei den anzumeldenden Gebrauchsmustern, während Patentanmeldungen einer ausserordentlich eingehenden Vorprüfung unterworfen werden, die in vielen Fällen so lange dauern kann, dass inzwischen schon das Interesse des Anmelders an der Sache wieder erschöpft ist. Gebrauchsmusteranmeldungen werden dagegen nur einer formalen Prüfung daraufhin unterzogen, ob sie auch wirklich durch Modelle darstellbare Neuerungen betreffen, und ob ferner die Anmeldung auch nur ein einziges Gebrauchsmuster beschreibt. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so erfolgt die Eintragung ohne weiteres, und es bleibt dem Schutzinhaber, wie etwaigen Gegnern überlassen, eine spätere Nachprüfung auf Schutzfähigkeit in einem gerichtlichen Verfahren vorzunehmen. In dieser Hinsicht berührt sich das Gebrauchsmustergesetz wieder mit denjenigen Patentgesetzen anderer Staaten, die eine von vornherein vorzunehmende Prüfung der Erfindung auf Patentfähigkeit nicht kennen, sondern die das sogenannte reine Anmeldesystem haben und alles weitere den Gerichten überlassen.

Auch darin entspricht das Gebrauchsmusterschutzgesetz der Patentgesetzgebung anderer Länder, dass die Schutzurkunden nicht veröffentlicht werden, wie es mit Patenten namentlich früher auch in Frankreich der Fall war. Hierdurch tritt noch mehr der Charakter der Gebrauchsmustereintragung als einer blossen Registrierung hervor, die lediglich den Wert hat, später in Streitfällen feststellen zu können,

dass die betreffende Erfindung seinerzeit von dem Inhaber vorschriftsmässig hinterlegt worden sei. Dieser Grundsatz ist aber andererseits auch dem Geschmacksmusterschutzgesetze eigen und beruht auf dem an sich jedenfalls sehr richtigen Grundgedanken, dass es niemanden etwas angeht, ob irgend ein Muster oder Modell vorschriftsmässig hinterlegt sei oder nicht, da eben niemand fremde Erzeugnisse einfach nachahmen, sondern lieber nach eigenen Modellen arbeiten solle. Ahmt er dennoch Erzeugnisse eines anderen nach, so setzt er sich dadurch stets der Gefahr aus, von dem Betreffenden wegen der Nachbildung gesetzlich geschützter Modelle belangt zu werden.

Allerdings ist dieser Grundsatz im Gebrauchsmustergesetz nicht so stark zum Ausdruck gekommen, wie im Geschmacksmustergesetz, da letzteres sogar eine Hinterlegung von Mustern und Modellen in versiegelten Paketen zulässt, so dass also thatsächlich niemand feststellen kann, ob irgend etwas geschützt ist oder nicht.

Dagegen steht nach dem Gebrauchsmustergesetz die Einsicht der Gebrauchsmusterrolle sowie der Unterlagen jedermann frei, auf Grund deren die Eintragungen erfolgt sind. Es ist demzufolge bei dem Kaiserlichen Patentamt ausser der Auslegehalle für Patentanmeldungen auch eine solche für Gebrauchsmustereintragungen eröffnet worden. Wenn sich an diese letztere nicht in demselben Masse Klagen beteiligter Kreise über Missbrauch knüpfen wie an jene, so liegt dies wohl weniger daran, dass hier Missbräuche nicht beständen, als vielmehr daran, dass bei der verhältnismässig geringeren Wichtigkeit unter Gebrauchsmusterschutz gestellter Erfindungen eine unlautere Benutzung der ausgelegten Eintragungen sowohl für den Schutzinhaber, wie für seine Wettbewerber weniger von Bedeutung ist.

Ferner aber wird auch der Grundsatz, eine Beschreibung der eingetragenen Gebrauchsmuster nicht zu veröffentlichen, vom Patentamte selber dadurch durchlöchert, dass es eine so ausführliche Betitelung der Gebrauchsmuster verlangt, dass diese Titel schliesslich doch nichts weiter sind, als eine kurze Beschreibung der Sache und vielfach lediglich eine Wiederholung des Schutzanspruches darstellen. Es wäre wünschenswert, dass diese Praxis geändert würde, da sie unter Umständen von recht unangenehmen Folgen für den Gebrauchsmusterinhaber oder auch für andere Leute sein kann. Dies ist aus dem Grunde der Fall, weil die so veröffentlichten Gebrauchsmustertitel nicht mehr unter dem Schutze des Geheimnisses stehen, den das nicht ausgeführte Gebrauchsmuster eigentlich geniessen soll, sondern weil sie eine in öffentlichen Druckschriften niedergelegte Beschreibung der

Sache bilden, die späteren Patentanmeldungen oder Gebrauchsmustereintragungen die litterarische Neuheit raubt.

Ferner ist ein wesentlicher Vorteil des Gebrauchsmusterschutzes vor dem Patentschutz der der grösseren Billigkeit. Da die Gebrauchsmuster fast ohne jede Vorprüfung eingetragen werden, so erfordert deren Behandlung keinen sehr umfänglichen Aufwand des Patentamtes, und es werden somit die staatlichen Selbstkosten für die Eintragung eines Gebrauchsmusters nur sehr gering bleiben. Dementsprechend hat auch der Gebührensatz eines Gebrauchsmusters sehr wesentlich niedriger bemessen werden können, als derjenige für die Eintragung von Patenten.

Andererseits scheint die kürzere Dauer des nach dem Gebrauchsmustergesetz zu gewährenden Schutzes einen wesentlichen Nachteil zu Ungunsten des letzteren zu bilden; indessen wird dieser Nachteil praktisch dadurch fast wieder ausgeglichen, dass die Patente infolge der hohen für sie zu zahlenden Gebühren in ihrer grossen Mehrzahl doch schon nach wenigen Jahren wieder verfallen, so dass die durchschnittliche Dauer eines Patentes thatsächlich noch keine 5 Jahre beträgt, während nur etwa 2½ % aller Patente das 15. Schutzjahr erreichen. Dagegen werden von den Gebrauchsmustern etwa 18,5 % nach Ablauf der 3jährigen Schutzdauer auf nochmalige 3 Jahre weiter geschützt, so dass sich eine Durchschnittsdauer für Gebrauchsmuster von noch nicht 4 Jahren ergibt. Die Dauer der Patente ist demnach thatsächlich nur um etwa 1 Jahr länger, als diejenige der Gebrauchsmuster. Immerhin wäre es für die Inhaber mancher Gebrauchsmuster wertvoll, sie auch über die jetzt zulässige Höchstgrenze von 6 Jahren hinaus verlängern lassen zu können. Wir werden auf diesen Punkt gleich noch zu sprechen kommen.

Wenn wir nun fragen, ob das Nebeneinanderbestehen zweier verschiedener Gesetze zum Schutze von Erfindungen einen Vorteil für den Erfinder und für die Industrie bedeute, so scheint es wirklich von vornherein keinen Zweck zu haben, in einem Lande zwei verschiedene Patentgesetze nebeneinander in Geltung stehen zu lassen. Indessen ergibt sich doch aus der Thatsache der entgegengesetzte Schluss, dass nämlich das Gebrauchsmustergesetz so ausserordentlich stark in Anspruch genommen wird. Schon der Umstand muss vielfach dazu auffordern, ein Gebrauchsmuster auf eine Erfindung zu nehmen, dass man nie wissen kann, ob die betreffende Erfindung das Vorprüfungsverfahren beim Patentamte glücklich übersteht, während es andererseits noch lange nicht der Fall zu sein braucht, dass eine vom Patent-

amt zurückgewiesene Erfindung deshalb auch einer Klage auf Einwilligung in die Löschung aus der Gebrauchsmusterrolle nicht Stand halten könnte.

Zunächst ist hier der Umstand für den Anmelder wertvoll, dass, wie bereits bemerkt, die Prüfung auf einen sogenannten Erfindungsgedanken einem Gebrauchsmuster gegenüber weit weniger streng ist, als einem Patentgesuch gegenüber. Sodann aber steht dem Patentamte auch eine Menge von Material zur Verfügung, das nach seiner Praxis die Erfindung als nicht mehr neu erscheinen lässt, während dies Material dem einmal eingetragenen Gebrauchsmuster aus zwei Gründen vielleicht nicht schädlich ist. Einmal nämlich sind die betreffenden Veröffentlichungen in vielen Fällen niemand anders in ganz Deutschland bekannt, als nur den betreffenden Vorprüfern im Patentamte, und andererseits geben diese ihnen unter Umständen eine ganz andere Auslegung, als der Erfinder oder als die ausserhalb des Patentamtes thätigen Sachverständigen, oder schliesslich als die wegen der Löschung des Gebrauchsmusters angerufenen Gerichte.

Unter diesen Umständen hat denn auch das Patentamt in sehr anzuerkennender Weise die vorläufige Geheimbehandlung der Gebrauchsmuster zugelassen, für die gleichzeitig auch der Patentschutz nachgesucht wird. Hierbei legt der Anmelder zugleich mit der Patentanmeldung eine besondere Gebrauchsmusteranmeldung auf denselben Gegenstand vor, beantragt aber, die Eintragung und Bekanntmachung mit Rücksicht auf die gleichzeitig eingereichte Patentanmeldung vorläufig noch nicht vorzunehmen. Auf diese Weise sichert er sich beide Schutzarten, ohne dass jedoch die mit der Anmeldung zum Gebrauchsmusterschutz sonst eintretende Bekanntmachung des Erfindungsinhaltes erfolgen würde. Ebenso wird übrigens auch Aussetzung des Verfahrens behufs Eintragung angemeldeter Gebrauchsmuster gewährt, wenn eine gleichzeitige Nachsuchung von Auslandspatenten stattfindet.

In nahem Zusammenhange mit der letzterwähnten Vergünstigung stehen auch die ebenfalls sehr beliebten sogenannten Eventualanmeldungen von Gebrauchsmustern. Hierbei beantragt der Anmelder, das Gebrauchsmuster nur dann in die Rolle einzutragen, wenn eine gleichzeitig bewirkte Patentanmeldung ohne Erfolg bleibt. Hierbei braucht die Zahlung der Gebühr nur dann bewirkt zu werden, wenn später der endgültige Antrag auf Eintragung in die Gebrauchsmusterrolle gestellt wird. Dies Verfahren gewährt den Vorteil, dass der Anmelder abwarten kann, was aus der Patentanmeldung wird, ohne dass die Priorität für die Gebrauchsmusteranmeldung verloren geht.

Der grundsätzliche Unterschied gegen die vorher erwähnte Doppelanmeldung besteht darin, dass der Anmelder hier nur eine Art von gesetzlichem Schutz in Anspruch nimmt, und dass er sich, im Falle dieser zu erlangen ist, mit dem wirksameren Patentschutz begnügen will. Dagegen ist es andererseits aus den vorhin angeführten Gründen vielfach zu empfehlen, beide Schutzarten nachzusuchen.

Dies hat namentlich noch den Vorteil, dass der Anmelder hierdurch gewissermasen einen Gebrauchsmusterschutz mit Vorprüfung erhalten kann. Er braucht nur Patent und Gebrauchsmuster gleichzeitig anzumelden und nach Durchführung der Patentvorprüfung auf die weitere Verfolgung dieser letzteren Verzicht zu leisten. Dies geschieht vielfach, wenn man darüber Gewissheit haben will, ob die Erfindung auch wirklich neu ist, wenn einem aber die Patentgebühren zu hoch erscheinen. Will man in diesem Falle die Erfindung nur im Inlande selber ausbeuten, so wird man vielfach schon vor der Bewirkung der öffentlichen Auslegung die Zurückziehung der Anmeldung erklären. Will man aber das deutsche Patent wesentlich deswegen haben, um auf Grund der deutschen Vorprüfung eine Sicherheit für die Wirksamkeit des Patentschutzes auch in solchen Ländern zu gewinnen, die keine Vorprüfung haben, so wird man sich das Patent erteilen lassen, es aber dann gleich wieder verfallen lassen, so dass die deutsche Patenturkunde nicht einen Schutzschein, sondern nur noch ein Prüfungszeugnis darstellt. Auch gewinnt man hierbei den Vorteil, dass man so für das Ausland die zwölfmonatliche Prioritätsfrist erwirbt, die eine deutsche Patentanmeldung begründet, während sonst nur die viermonatliche Frist zur Wahrnehmung der deutschen Priorität besteht, die durch eine blosse Gebrauchsmusteranmeldung erworben wird. Nur für Oesterreich und Ungarn gilt dieser Vorteil nicht, da hier nur ein wirklich erteiltes Patent eine längere Prioritätsfrist begründet.

Das im Vorübergehenden beschriebene Verhältnis zwischen Gebrauchsmusterschutz und Patentschutz entspricht in vielem bereits den Vorschlägen, die von Hefener-Alteneck auf dem Frankfurter Kongresse machte, und wobei er die Einführung von sogenannten Anmeldepatenten neben den jetzigen sogenannten Prüfungspatenten vorschlug [1]). Jedoch unterscheiden sich diese Vorschläge in mehreren Punkten wesentlich von den jetzt geltenden Bestimmungen. Zunächst ist hier der Umstand wichtig, dass an Stelle des Gebrauchsmusterschutzes ein sich nicht nur auf dessen Umfang zu beschränkender

[1]) Frankfurter Kongress 7, 82.

sogenannter Anmeldepatentschutz eintreten sollte. Insbesondere die chemische Industrie sollte demnach auch in den Geltungsbereich des Gebrauchsmusterschutzgesetzes einbezogen werden, so dass diese sich sehr nachdrücklich gegen diese Vorschläge wendete.

Ferner sah der Antragsteller noch die gesetzliche Möglichkeit vor, die von ihm vorgeschlagenen Anmeldepatente später in sogenannte Prüfungspatente umzuwandeln. Dieser Vorschlag wurde dadurch gegenstandslos, dass die Vorschläge von Hefener-Altenecks bezüglich der Schaffung von Anmeldepatenten überhaupt abgelehnt wurden, dürfte aber insofern wohl wert sein, noch einmal wiederholt zu werden, als man an die Stelle der Anmeldepatente den Gebrauchsmusterschutz setzen könnte.

Es würde also eine Bestimmung zu treffen sein, wonach Gebrauchsmuster nachträglich noch in Patente umgewandelt werden können. In diesem Zusammenhange wird der Vorschlag vielleicht auch eher Aussicht haben, von den massgebenden Kreisen gebilligt zu werden, als in der ihm ursprünglich gegebenen Gestalt. Wenn also jemand auf eine Sache einen Gebrauchsmusterschutz erhalten hat und er findet, dass diese Sache gut ist, so müsste es ihm freistehen, jederzeit, spätestens aber vor Ablauf der sechsjährigen Geltungsdauer des Gebrauchsmusterschutzes, dessen Umwandlung in den Patentschutz zu beantragen. Es hätte dann ein Verfahren entsprechend demjenigen einer neuen Patentanmeldung stattzufinden, wobei vielleicht nur insofern eine Abkürzung zuzulassen wäre, als die öffentliche Auslegung der Anmeldung dabei fortfallen könnte. Vorausgesetzt ist dabei, dass dieser Teil des Patentprüfungsverfahrens dann überhaupt noch besteht. Die öffentliche Auslegung der Erfindung wird sich gerade hier aus dem Grunde als überflüssig erweisen, weil durch die inzwischen erfolgte Bekanntmachung des Gebrauchsmusterschutzes und durch seine Ausbeutung den Mitbewerbern des Schutzinhabers Gelegenheit genug gegeben worden ist, um nötigenfalls eine Löschung jener Schutzrechte herbeizuführen.

Umgekehrt müsste es aber auch möglich sein, ein Patent jederzeit auf den Umfang des Gebrauchsmusterschutzes beschränken zu können, und zwar aus zwei Gründen. Der erste Grund liegt in der Höhe der Patentgebühren, die es dem Erfinder öfter nicht gestatten, sein Patent aufrecht zu erhalten, während die Sache die Kosten für den Gebrauchsmusterschutz noch wert ist. Dieser Grund würde übrigens manches von seiner Wichtigkeit verlieren, wenn die vielfach vorgeschlagene Verminderung der Patentgebühren Thatsache

werden würde. Der andere Grund ist der, dass es sich z. B. nach Ansicht der Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes oder einer sonstigen über die Rechtsgültigkeit des Patentes nachträglich urteilenden Behörde herausstellen würde, dass die Sache aus dem Grunde nicht patentfähig gewesen sei, weil es an einem Erfindungsgedanken von genügender Tragweite gefehlt habe. Es müsste demnach durch entsprechenden Verzicht des Patentinhabers oder durch Urteil möglich sein, statt einer Vernichtung des Patentes dessen Umwandlung in ein Gebrauchsmuster herbeizuführen. Natürlich würde ein solches Verfahren nur bei solchen Patenten durchführbar sein, die durch Modelle darstellbare Erfindungen betreffen; indessen scheint dies ja auch wohl in den Wünschen aller Beteiligten zu liegen.

Wir haben hiermit schon einen Punkt berührt, nämlich inwiefern es zu empfehlen wäre, dass Patentgesetz und Gebrauchsmustergesetz nicht einfach nebeneinder herlaufen, sondern in ihren Bestimmungen thatsächlich aufeinander Bezug nehmen. Bis jetzt wird eine solche Bezugnahme nur in § 5 des Gebrauchsmusterschutzgesetzes zum Ausdruck gebracht. Hier wird bestimmt, dass ein Gebrauchsmusterschutzrecht, das in ein Patent eingreift, dessen Anmeldung vor der Anmeldung des betreffenden Gebrauchsmusters erfolgt ist, nur insoweit ausgeübt werden kann, als der Patentinhaber es erlaubt. Ferner darf nach diesem Paragraphen das Recht aus einem Patent nur insoweit ausgeübt werden, insofern es nicht in ein früher angemeldetes Gebrauchsmuster eingreift.

Das Patentgesetz enthält dagegen überhaupt keine Bezugnahme auf das Gebrauchsmusterschutzgesetz.

Vielleicht würde es sich empfehlen, bei einer künftigen Neugestaltung der betreffenden Gesetzgebung den Patentschutz und den Gebrauchsmusterschutz einheitlich zu bearbeiten, und zu bestimmen, dass für die bisher dem Patentschutz zugänglichen Erfindungen sogenannte grosse Patente, für die bisher dem Gebrauchsmusterschutz zugänglichen Gebiete sogenannte kleine Patente zu erteilen wären. Es würden dann für jede Klasse von Patenten die hierfür geltenden Bestimmungen zu geben sein, und es würde schliesslich vorzuschreiben sein, unter welchen Umständen grosse und kleine Patente ineinander eingreifen könnten, oder nebeneinander zulässig wären oder ineinander umgewandelt werden würden.

Hierbei würde sich dann ohne weiteres auch ergeben, dass alle die Gebrauchsmuster oder kleinen Patente betreffenden Angelegenheiten statt durch die ordentlichen Gerichte, durch die zu schaffenden Patent-

gerichtshöfe zu beurteilen wären. Sollten diese nicht zu stande kommen, so wäre für Löschungsklagen gegen Gebrauchsmuster die Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes für zuständig zu erklären.

Ausser dem Vorteil, dass hierdurch das ganze System des Erfindungsschutzes in einem einzigen Gesetze zusammengefasst würde, wäre hierdurch noch die weitere Annehmlichkeit für den Erfinder erzielt, dass die Anmeldung zu dem Gebrauchsmusterschutz nicht wie bisher nur eine viermonatliche Priorität für Auslandsanmeldungen, sondern eine zwölfmonatliche Priorität begründen würde. Denn unbedingt würden dann auch die Eintragungen in die Gebrauchsmusterrolle nicht unter den Begriff der Hinterlegung von Mustern und Modellen, sondern unter denjenigen der Patentierung von Erfindungen zu rechnen sein.

Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen.

Von

Dr. Hugo Kauffmann
in Stuttgart.

Einleitung.

Je mehr durch die Methoden der organischen Chemie die Zahl und die Mannigfaltigkeit der Stoffe sich vergrössert, eine desto sicherere Unterlage erhalten wir, um darauf gesetzmässige Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution aufzubauen.

Die Farbe weckte von jeher das besondere Interesse, weil sie unter den physikalischen Eigenschaften diejenige ist, die zuerst ins Auge springt. Der grosse Aufschwung, den die Ausschmückung der Gespinste und Gewebe mit Hilfe farbiger organischer Stoffe nahm, regte weiterhin zu systematischen Untersuchungen, zur Ausbildung der Farbenchemie an. In der Frage nach dem Ursprung der Farbe waren lange Zeit die Meinungen unklar und gingen auseinander. Erst in den letzten Jahren klärten sich die Ansichten, dank den Arbeiten von Graebe, Kehrmann, Kostanecki, Liebermann, Nietzki, Thiele u. a. Das übereinstimmende Ergebnis ihrer Untersuchungen besteht darin, dass Doppelbindungen beinahe jeder Art die wesentlichen Urheber der Farbe sind.

Die Gesetzmässigkeiten, die wir hier klarzulegen und abzuleiten haben, beziehen sich auf den rein physikalischen Begriff der Farbe, ohne danach zu fragen, ob die Stoffe ausser der Eigenschaft der Farbe noch die des Färbevermögens besitzen. Diese beiden Eigenschaften sind sorgfältig auseinanderzuhalten. Mag ein Stoff in noch

so leuchtender Farbenpracht prangen, so braucht er noch lange nicht die Fähigkeit zu besitzen, sich mit oder ohne Hilfe von Beizen auf der Faser fixieren zu lassen.

Die Farbe eines Stoffes richtet sich nach dessen Absorptionsspektrum. Will man daher den genauen Vergleich durchführen, so hat man dieses Spektrum unter denselben Bedingungen zu beobachten.

Die Gleichartigkeit der Versuchsanordnung ist sicher dann unerlässlich, wenn es sich um feinere Unterschiede der Farbe handelt. Schon die Verschiedenheit der Formart, d. h. der feste oder flüssige oder gasförmige Zustand des Stoffes, vermag Aenderungen des Spektrums hervorzurufen. Sogar in einem und demselben Aggregatzustand können sich Unterschiede finden. So ergeben dichroitische Krystalle je nach der Richtung der Durchsicht andere Farben. Auch die Korngrösse spielt eine Rolle, indem im pulverförmigen Zustand die Stoffe heller erscheinen.

Am häufigsten wird der Vergleich an Lösungen durchgeführt, weil sich hier die Gleichartigkeit der Bedingungen am besten wahren lässt. Man hat sich dabei stets vor Augen zu halten, dass das Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die Farbe ausübt, dadurch, dass es Assoziations- und Dissoziationserscheinungen hervorruft, dass es sich mit dem gelösten Stoff chemisch, vielleicht unter Salzbildung, umsetzt oder schliesslich dadurch, dass es zu Desmotropien Veranlassung gibt. Die Kundtsche Regel, dass die Absorptionsstreifen in Spektren gelöster Stoffe um so weiter nach Rot hinrücken, je stärker die Dispersion des Lösungsmittels für die Region des Absorptionsstreifens ist, bestätigt sich infolgedessen in sehr vielen Fällen nicht. Als Beispiel für den grossen Einfluss, den das Lösungsmittel ausüben kann, sei die Rhodaminbase genannt, die sich in Eisessig, Alkohol und ähnlichem rotgelb, in Aether und Benzol dagegen farblos auflöst [1]).

Die Gestalt des Absorptionsspektrums ist eine sehr wechselnde. Meistens ist das eine Ende ausgelöscht, häufig auch mittlere Partien. In vielen Fällen treten Streifen und Banden auf. Der Einfluss, den die Absorption auf die Farbe hat, wäre am klarsten zu erkennen, wenn nur eine einzige Bande vorhanden wäre, weil dann die Farbe die Komplementärfarbe zu derjenigen ist, welche ausgelöscht wird. Ordnet man das Sonnenspektrum nach komplementären Farbenpaaren:

---

[1]) R. Meyer u. W. Sundmacher, Ber. d. d. chem. Ges. 32, S. 2120 [1899].

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange
Blaugrün	Rot
Grün	Purpur,

so löscht eine von Violett nach Rot wandernde Bande zunächst das Violett aus und ruft dadurch grüngelbe Farbe hervor. Dann wird Indigo gelöscht und Gelb hervorgerufen u. s. f. Dem Hereinrücken der Bande von Violett nach Rot entspricht also eine Verschiebung der Farbe von Grüngelb über Gelb nach Orange, Rot, Purpur, Violett, Indigo, Cyanblau, Blaugrün, Grün. Ein solcher Uebergang wird als eine Vertiefung, der umgekehrte Weg als eine Erhöhung des Farbentons bezeichnet [1]).

Zur vollständigen Charakterisierung der Farbe ist neben der Kenntnis des Spektrums noch die Ermittelung der Grösse der Absorption erforderlich. Diese Grösse gelangt zur Messung entweder durch den Absorptions- oder durch den Extinktionskoeffizienten. Sie ist bis jetzt noch zu wenig untersucht worden, als dass gesetzmässige Beziehungen hätten aufgefunden werden können.

Das Auftreten von Farbe bei Kohlenwasserstoffen.

Weitaus die Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe ist farblos. Bei den gesättigten unter ihnen, also bei den Homologen des Methans, gilt dies, wenn sie in reinem Zustand sind, ausnahmslos. Erst bei ungesättigten wird das Auftreten von Farbe bemerkt, aber auch hier nur sehr selten. Das Vorhandensein von nur einer, selbst von zwei doppelten oder einer dreifachen Bindung bedingt noch keine Färbung. Wächst die Zahl der Doppelbindungen auf drei an, so wird das Auftreten von Farbe zwar ermöglicht, ist aber auch hier noch eine sehr wenig vorkommende Erscheinung.

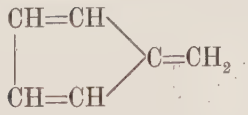
Solche gefärbte Kohlenwasserstoffe mit nur drei Doppelbindungen sind noch nicht lange bekannt. Nur wenige Jahre sind es her, dass sie von Thiele [2]), der ihre Stammsubstanz der leuchtenden Farbe wegen Fulven nannte, entdeckt worden sind.

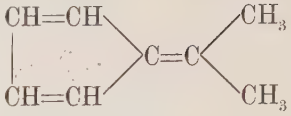
Das Fulven selbst, welches isomer mit dem Benzol ist und die Formel $C_5H_4 : CH_2$

---

[1]) M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, S. 114 [1892].

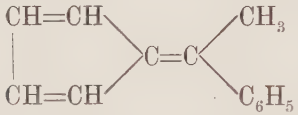
[2]) Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 666 [1900].

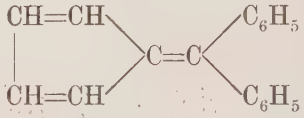

Fulven


Dimethylfulven

hat, ist ein Oel von gelber Farbe. Leider verändert sich die Substanz zu leicht und absorbiert schnell Sauerstoff, so dass dieser interessante Stoff nur schwierig einer weiteren Untersuchung zugänglich ist. Beständiger schon ist das Dimethylfulven, ein leuchtend orange gefärbtes Oel.

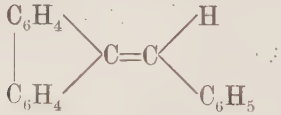
Die aromatischen Derivate des Fulvens sind gleichfalls durch Farbe ausgezeichnet. Die Intensität und Nuance, mit der dieselbe auftritt, hängt aber wesentlich von der Art und Weise der Verkettung des aromatischen Restes ab. Ersetzt dieser Rest Wasserstoffatome der Methylengruppe des Fulvens, so sind die Stoffe sehr stark gefärbt.


Methylphenylfulven


Diphenylfulven

Methylphenylfulven ist ein Oel von der Farbe einer Chromsäurelösung; Diphenylfulven krystallisiert in prächtigen tiefroten Prismen.

Lagern sich indessen die aromatischen Reste an den Ring des Fulvens an, so entstehen Verbindungen, die Derivate des Fluorens sind und kaum noch Farbe aufweisen. Benzalfluoren[1]) krystallisiert in


Benzalfluoren

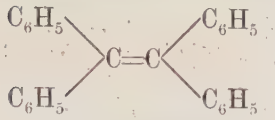
Diphenylbiphenylenäthen

fast weissen Blättchen, die erst beim Schmelzen oder Lösen deutlich gelb werden. Diphenylbiphenylenäthen[2]) ist in festem Zustande soviel wie farblos und auch erst geschmolzen oder in Lösung zitronengelb.

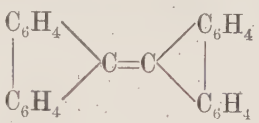
Ein wesentlich begünstigendes Moment für das Zustandekommen der Farbe liegt in der Gegenwart des in den Fulvenen enthaltenen Fünferringes. Fehlt er, so haben wir Verbindungen, die von Farbe noch nichts verraten, wie etwa das Tetraphenyläthylen[3]).

---

[1]) Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 852 [1900].
[2]) Klinger u. Lones, Daselbst 29, S. 739, 2157 [1896].
[3]) A. Behr, Ebenda 3, S. 751 [1870].



Tetraphenyläthylen



Dibiphenylenäthen

Tritt eine Kohlenstoffbindung in der Weise hinzu, dass sich ein solcher Ring bilden kann, dann zeigt sich sofort Farbe, wie beispielsweise in dem Diphenylbiphenylenäthen. Ist die Bildung eines zweiten gleichen Fünferringes möglich, so macht sich die Farbe in noch erhöhtem Masse bemerkbar, wie z. B. in dem von Graebe [1]) näher studierten roten Dibiphenylenäthen.

Einen diesem Ringe sehr nahestehenden, der gleichfalls fünfgliedrig und ungesättigt ist, treffen wir auch im goldgelben Acenaphtylen [1])

an. Es scheint daher sehr naheliegend, den Ursprung der Farbe in solche ungesättigte Fünferringe zu verlegen und das Vorhandensein derselben als wesentlich zu erachten. Diese Auffassung ist aber sicher irrtümlich; denn wenn auch zweifellos die meisten gefärbten Kohlenwasserstoffe diese Ringe enthalten, so besitzen trotzdem einige von ihnen, die frei von Fünferringen sind, Farbe wie etwa Phenyl- und Methylphenylanthracen [2]).

Viel wichtiger als der Fünferring sind die vorhandenen Doppelbindungen. Werden sie durch Reduktion oder durch Anlagerungen in einfache übergeführt, so verschwindet die Färbung vollständig. Während z. B. Dibiphenylenäthen rot ist, sind sein Reduktionsprodukt, das Dibiphenylenäthan und sein Bromadditionsprodukt, das Dibromdibiphenylenäthen, farblos, trotzdem dass in diesen Verbindungen der ungesättigte Fünferring intakt geblieben ist. Am Acenaphtylen beobachten wir ähnliches; dieser gelbe Stoff geht durch Reduktion in das weisse Acenaphten über.

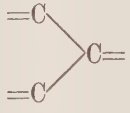
Keine der aufgezählten Thatsachen gestattet einen sicheren Schluss

---

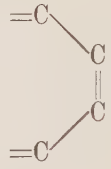
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 2354 [1893].

[2]) Baeyer, Ann. Chem. 202, S. 61.

über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe. Das einzige, was wir als unumgänglich erkannt haben, ist das Vorhandensein mehrerer Doppelbindungen. Ausser ihrer Anwesenheit spielt jedoch sicherlich noch ihre Gruppierung innerhalb des Moleküls eine bestimmende Rolle. Am klarsten tritt uns dies bei einfachen Stoffen entgegen. Fulven und Benzol sind einander isomer; beide sind cyklisch aufgebaut und beide sind ungesättigt. Setzen wir für Benzol die Kekulésche Formel voraus, so enthalten beide sogar die gleiche Anzahl von Doppelbindungen. Trotzdem ist Fulven gelb und Benzol farblos. Ziehen wir jedoch die Gruppierung der Doppelbindungen in Betracht, so offenbart sich ein charakteristischer Unterschied; diese Gruppierung ist beim Fulven dichter als beim Benzol. Bei ersterem sind als Ausgangspunkte für die Doppelbindungen nur drei, bei letzterem aber vier Kohlenstoffatome nötig:

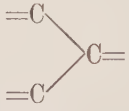


im Fulven

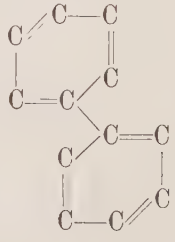


im Benzol.

Nehmen wir auch in mehrringigen Verbindungen stets die Kekulésche Formel für das Benzolsechseck an, so finden wir in der That, dass sämtliche gefärbte Kohlenwasserstoffe diese dichte Verkettung von drei Doppelbindungen nach Art des Fulvens aufweisen. Umkehren dürfen wir allerdings dieses Ergebnis nicht. Nicht alle Stoffe, welche das Schema



enthalten, sind gefärbt. Als Beleg für die Unzulässigkeit der Umkehrung sei das farblose Diphenyl genannt:



Alle diese Betrachtungen haben natürlich nur so lange und so weit Gültigkeit, als für den Benzolring die Kekulésche Formel zutreffend ist.

Chromophore Gruppen.

Ebenso wie die Gruppe C=C, so vermögen auch gewisse andere Gruppen, wenn sie nur in genügender Anzahl und geeigneter Weise mit Kohlenwasserstoffradikalen verbunden sind, Farbe hervorzurufen. Alle Gruppen mit dieser Eigenschaft werden nach einem Vorschlag Witts[1]) als Chromophore bezeichnet. Zur vollen Entfaltung ihrer Farbe erzeugenden Wirkung gelangen die Chromophore indessen, wenn sie nur mit Kohlenwasserstoffresten vereinigt sind, meistens noch nicht. In der Regel tritt erst, wenn noch gewisse andere Gruppen, die Witt Auxochrome[2]) nennt, zugegen sind, ihr grosser Einfluss deutlich und kräftig hervor. Zunächst sollen nur die Chromophore und später erst die Auxochrome behandelt werden. Die wichtigsten Chromophore seien im nachfolgenden einzeln aufgezählt und näher besprochen.

1. Die Carbonylgruppe C=O.

Alle Stoffe, welche diese Gruppe ein oder mehrere Male und gebunden an Kohlenwasserstoffreste enthalten, gehören zu der grossen und wichtigen Klasse der Aldehyde und Ketone. Ebenso wie die Gruppe C=C birgt sie eine doppelte Bindung; während jedoch die erstere vierwertig, ist sie nur zweiwertig.

Eine einzige Carbonylgruppe bedingt noch keine Farbe; die zahllosen einfachen gesättigten Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe bestätigen dies. Farbe tritt erst auf bei Gegenwart von zwei Carbonylen, aber auch dann nur, wenn sie möglichst dicht aneinander gelagert sind, also sich in α-Stellung zu einander befinden. So ist das Diacetyl $CH_3COCOCH_3$ eine gelbe Flüssigkeit, während Acetylaceton $CH_3COCH_2COCH_3$ oder Acetonylaceton $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ farblos sind.

Ein Stoff, welcher in überzeugender Weise den grossen Einfluss der dichten Lagerung zeigt, ist von Sachs und Barschall[3]) entdeckt

---

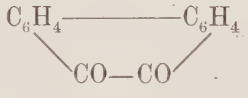
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, S. 522 [1876].

[2]) Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe 1894, S. 13. — Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 325 [1888].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, S. 3047 [1901].

worden. Das Triketopentan $CH_3COCOCOCH_3$ enthält drei CO-Gruppen unmittelbar nebeneinander und ist infolgedessen stark gefärbt und zwar orangerot, etwa wie das wohlbekannte Azobenzol.

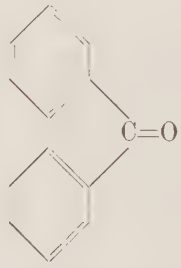
In Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffresten entwickelt die Carbonylgruppe eine bedeutend grössere Wirksamkeit, und unter Umständen genügt schon eine einzige Gruppe zur Hervorbringung von Farbe. Zwar sind der Benzaldehyd C_6H_5COH, das Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ und das Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ alle noch farblose Stoffe, das Fluorenon $(C_6H_4)_2CO$ jedoch ist schon stark gelb. Anhäufung von CO-Gruppen bedingt natürlich wie in der aliphatischen Reihe tiefere Töne. So ist das Benzil $C_6H_5COCOC_6H_5$ gelb und das Phenanthrenchinon orangerot; beides sind α-Diketone.



Phenanthrenchinon

Anthrachinon

Das Anthrachinon, ein γ-Diketon, ist im Gegensatz zum Phenanthrenchinon nur gelb. — Bei diesen Beurteilungen dürfen wir übrigens die aromatischen Verbindungen nicht ohne weiteres mit den aliphatischen vergleichen; denn setzen wir wie oben für den Benzolring die Kekulésche Formel voraus, so könnten möglicherweise die in den Benzolringen enthaltenen Doppelbindungen als weitere Chromophore neben der CO-Gruppe von Wirkung sein. Betrachten wir z. B. die Struktur des Fluorenons gerade unter Voraussetzung der Kekuléschen Formel, so treffen wir einen Fünferring an, für welchen eine ähnliche



Verteilung der Doppelbindungen möglich erscheint wie bei den Fulvenen, und der daher sehr wohl an der verhältnismässig starken Färbung der Substanz beteiligt sein könnte.

Dass durch Kombinationen der Gruppen C=C und C=O sehr

verstärkte Chromophore entstehen, lässt sich an vielen Beispielen darlegen. Wallach[1]) wies nach, dass Stoffe mit der Gruppierung

$$>C=CH-CO-,$$

also Stoffe wie etwa Mesityloxyd oder Pulegon violette Strahlen absorbieren und gelbstichig erscheinen, und dass solche mit der Gruppierung

$$>C=CH-CO-CH=C<,$$

z. B. Acetophoron, die also das schwache und für sich allein noch nicht wirkende Chromophor C=C zweimal enthalten, schon deutlich gelb gefärbt sind. Von v. Kostanecki ist noch für verschiedene andere derartige Kombinationen die Verstärkung des chromophoren Charakters untersucht und festgestellt worden[2]).

Die chromophore Eigenschaft der CO-Gruppe ist viel stärker ausgeprägt als die der Gruppe C=C. Dieses geht mit Sicherheit daraus hervor, dass bei der ersteren die Gegenwart von nur zweien, bei der letzteren aber mindestens die von drei Gruppen erforderlich ist.

Alle chemischen Eingriffe, denen die CO-Gruppe zu dem Zwecke unterworfen wird, die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff aufzuheben, vernichten die chromophore Wirksamkeit vollständig. Wird etwa durch Addition eines Aequivalentes Wasser die Gruppe $C(OH)_2$ gebildet, so verschwindet die Färbung sofort. Ein sehr augenscheinliches Beispiel hierfür bietet das Triketopentan. Die freie orangerote Verbindung nimmt ausserordentlich leicht Wasser auf und geht in ein völlig farbloses Hydrat von der Formel $CH_3COC(OH)_2 . COCH_3$ über[3]). Besonders erwähnenswert ist ferner das Trichinoyl C_6O_6, das bis jetzt nur in der Hydratform $C_6O_6 + 8\,H_2O$ herstellbar war, die, wie zu erwarten, ohne jedwede Färbung ist. Dass die wasserfreie Verbindung stark gefärbt sein wird, kann nach allen Analogien keinem Zweifel unterliegen[4]).

Wie der Uebergang von einem Sauerstoffatom zu zwei Hydroxylgruppen, so äussert sich auch der Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome farbvernichtend. Wird das gelbe Fluorenon in das entsprechende Dichlorid verwandelt, so entsteht eine völlig ungefärbte Substanz[5]).

---

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-physik. Klasse 1896, Heft 4, 1—5.

[2]) R. Haller u. St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2947 [1897].

[3]) Sachs u. Barschall, Daselbst 34, S. 3047 [1901].

[4]) Nietzki u. Benckiser, Daselbst 18, S. 504 [1885].

[5]) Ida Smedley, Chem. News, 88, 168 [1903].

Aus derartigen Betrachtungen darf mit ziemlich grosser Sicherheit geschlossen werden, dass die chromophore Natur der CO-Gruppe nicht unwesentlich gerade durch die Gegenwart der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff entwickelt wird. Es herrschen also auch hier analoge Verhältnisse wie bei dem Chromophor C=C, welches ja durch die Sprengung der Doppelbindung gleichfalls unwirksam wird.

2. Die Gruppe C=S.

Aliphatische Thioaldehyde und Ketone sind infolge ihrer grossen Neigung zur Polymerisation kaum oder gar nicht bekannt; über ihre Farbe kann also nichts Zuverlässiges ausgesagt werden. Der chromophore Charakter der CS-Gruppe wird daher nur aus aromatischen Verbindungen erschliessbar. Baumann und Fromm[1]) gewannen das Thioacetophenon als leicht zersetzliche blaue Flüssigkeit; Gattermann und Schulze[2]) erhielten das Thiobenzophenon als ein prachtvoll tiefblaues Oel, welches bald zu langen blauen Nadeln erstarrte.

Aus diesen beiden Belegen ergibt sich, dass die Gruppe CS ein ausserordentlich viel kräftigeres Chromophor ist als die Carbonylgruppe; denn die entsprechenden Ketone, nämlich Acetophenon und Benzophenon, sind beide farblos. Die überlegene Wirkung zeigt sich auch am Thiofluorenon, welches tiefrot ist[3]), während Fluorenon selbst nur eine gelbe Farbe hat.

3. Die Gruppe C=N, einschliesslich der Azomethingruppe[4]) HC=N.

Die Gruppe C=N ist ein dreiwertiges unsymmetrisches Chromophor, dessen Wirkung erst in der aromatischen Reihe hervortritt, aber auch dann nicht in allen Fällen. So sind Benzylidenmethylamin[5]) $C_6H_5 . CH = N . CH_3$ und Benzophenonimin[6]) $(C_6H_5)_2 : C = N . H$ farblose Flüssigkeiten, Benzylidenanilin $C_6H_5 . CH = N . C_6H_5$ und Benzophenonphenylimin[7]) $(C_6H_5)_2 : C = N . C_6H_5$ hingegen sind gelb. Aus

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, S. 895 [1895].

[2]) Daselbst 29, S. 2944 [1896].

[3]) Ida Smedley, Chem. News. 88, 168 [1903].

[4]) Zuerst von Weil, Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 3317 [1894] und dann von Möhlau, Daselbst 31, S. 2250 [1898] als Chromophor erkannt.

[5]) Zaunschirm, Ann. Chem. 245, S. 281.

[6]) Hantzsch u. Kraft, Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 3516 [1891].

[7]) Graebe, Daselbst 32, S. 1678 [1899].

dem unterschiedlichen Verhalten des Benzophenonimins und des Benzylidenanilins kann man schliessen, dass aromatische Reste die chromophoren Eigenschaften der Gruppe C=N in höherem Masse verstärken, wenn sie an den Stickstoff dieser Gruppe, als wenn sie an den Kohlenstoff gebunden sind. Die durch die Strukturformel ausgedrückte Asymmetrie gibt sich also auch an den chromophoren Eigenschaften zu erkennen.

Dass auch bei diesem Chromophor wie bei den schon besprochenen die Doppelbindung das Wesentliche ist, geht wieder daraus hervor, dass bei der Sprengung dieser Bindung farblose Stoffe entstehen. So liefern Benzylidenanilin und -α-naphtylamin, die beide gelb sind, ungefärbte Reduktionsprodukte.

Durch dichte Aneinanderlagerung von zwei C=N-Gruppen entstehen neue Chromophore, von welchen nur diejenigen, bei denen die Verknüpfung durch den Stickstoff bewerkstelligt wird, näher untersucht sind. Curtius[1]) hat eine ganze Reihe von Derivaten des Azomethylens hergestellt, welche alle das Chromophor C=N—N=C enthalten. Dieses neue symmetrische Doppelchromophor ist etwas kräftiger als das einfache, denn bei letzterem ruft die Verkettung des Kohlenstoffs mit Phenyl noch keine Farbe hervor, wohl aber bei ersterem. Verkettung mit aliphatischen Resten ist in beiden Fällen von nicht bemerkbarer Wirkung. Einige Beispiele sollen diese Sätze bekräftigen.

Bisdimethylazimethylen $(CH_3)_2:C=N-N=C:(CH_3)_2$ wasserhelle Flüssigkeit,
Diphenyldimethylazimethylen $(C_6H_5)_2:C=N-N=C:(CH_3)_2$ gelblich-grüne Krystalle.
Bismethylphenylazimethylen $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C=N-N=C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$ gelbe Prismen,
Diphenylmethylenbenzalazin $(C_6H_5)_2:C=N-N=C\!<\!\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$ schwefelgelbe Krystalle.

Aber nur durch die dichte Anlagerung wird die Verstärkung bedingt; treten zwischen die Stickstoffatome organische Reste ein, so entstehen ungefärbte Stoffe. Von den beiden isomeren Verbindungen

Bismethylphenylazimethylen und Dibenzylidenäthylendiamin[2])

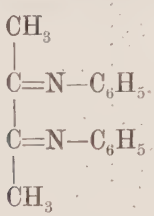
$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=N-C=N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C=N-CH_2-CH_2-N=C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$$

ist deshalb die erstere gelb, die letztere farblos.

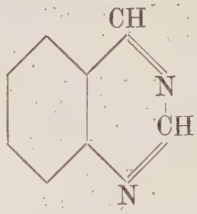
Ueber die isomere Gruppe —N=C—C=N— ist noch wenig

[1]) Journ. f. pr. Chem. 39, S. 43; 44, S. 96; 45, S. 161, S. 192.
[2]) Mason, Ber. d. d. chem. Ges. 20, S. 270 [1887].

bekannt. Dass sie ein Chromophor ist, geht aus dem Biacetyldianil [1]), das gelbe Blättchen bildet, hervor. Von dem dritten Isomeren



Biacetyldianil



Chinazolin

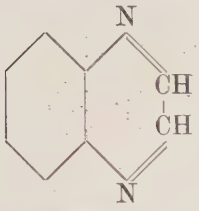
—C=N—C=N— sind gar keine auf die Farbe bezüglichen Thatsachen bekannt, so dass über dessen chromophore Eigenschaften nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Vielleicht könnte man das Chinazolin [2]), ein gelbes Oel, hierher rechnen.

Die C=N-Gruppe entfaltet sicher eine grössere Wirkung als die C=C-Gruppe; denn während Benzylidenanilin C_6H_5—CH=N—C_6H_5 grünlichgelb aussieht, ist Stilben C_6H_5—CH=CH—C_6H_5 farblos. Ihre Stärke wird ungefähr der der Carbonylgruppe gleichkommen. Auffallend bleibt nur die besprochene bevorzugte Rolle, die der Stickstoff vor dem Kohlenstoff bei der Verkettung mit aromatischen Resten spielt, und welche bedingt, dass die Gruppe C=NC_6H_5, als neues einheitliches Chromophor betrachtet, das Carbonyl weit übertrifft. Benzophenon ist farblos, Benzophenonphenylimin dagegen gelb. Da aliphatische Reste nicht in gleichem Sinne thätig sind, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Doppelbindungen des Benzolrings noch mitsprechen.

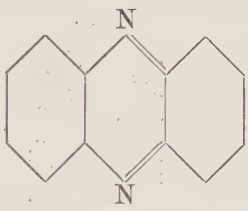
Ausser in den aufgezählten Körperklassen wird die Gruppe C=N noch in einer Anzahl anderer, auch für die Technik wichtiger Reihen angetroffen und entwickelt hier gewissermassen im Verborgenen ihre chromophore Thätigkeit — im Verborgenen deswegen, weil in diesen Stoffen die Gegenwart der C=N-Gruppe sich häufig im chemischen Verhalten wenig offenbart und nicht vermutet wurde. Erst neuerdings neigt man mehr der Ansicht zu, ihr Vorhandensein anzunehmen. Die Stoffe, um die es sich hier handelt, sind polycyklische Verbindungen, die sich vom Pyrazin und Pyridin ableiten [3]). Die einfachste Körperklasse, die zunächst zu nennen ist und bei der schon aus der Synthese das Vorhandensein von C=N-Gruppen folgt, wird gebildet durch die

[1]) Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 1415 [1888].
[2]) Bischler u. Lang, Daselbst 28, S. 292 [1895].
[3]) Vgl. Kehrmann, Ebenda 27, S. 3349 [1894].

Chinoxaline [1]). Die niederen Glieder, wie etwa Chinoxalin selbst, sind zwar noch farblos, aber die höheren, wie Phenazin und seine Derivate,



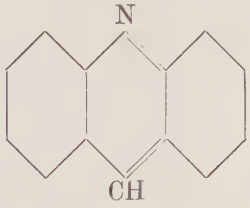
Chinoxalin



Phenazin

sind gelb. Früher wurde letzteren vielfach die Formel mit einer Parabindung zwischen den Stickstoffatomen gegeben. Dass aber die neue Formel mehr Berechtigung hat, haben Hinsberg und Garfunkel [2]) durch die Reaktion mit Benzolsulfinsäure gezeigt. Abgesehen von diesen rein chemischen Ueberlegungen, verdient sie schon deshalb den Vorzug, weil nur sie allein im stande ist, die Färbung zu erklären, und zwar mit Hilfe der C=N-Gruppe.

Ferner sind anzuführen die Akridine. Sie sind meistens farblos, liefern aber durch Hinzutreten von Auxochromen stark gefärbte Verbindungen. Dadurch wird wahrscheinlich, dass sie keine Parabindung enthalten, sondern dass ihre Formel ist:



Sie besitzen also zweierlei Chromophore, neben C=N noch das schwache C=C. Dies macht begreiflich, warum die Phenazine, die ja das kräftigere C=N zweimal enthalten, stärker gefärbt sind.

4. Die Azogruppe —N=N—.

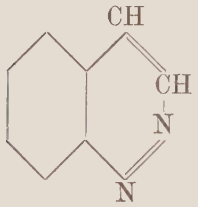
Die Azogruppe ist ein kohlenstofffreies, symmetrisches, zweiwertiges Chromophor, das schon in der Fettreihe Farbe hervorruft. Gleich die einfachste Verbindung, das Diazomethan $CH_2\begin{matrix}N\\ \diagup\\ \diagdown\\ N\end{matrix}$ ist ge-

[1]) Hinsberg, Ann. Chem. 237, S. 327 [1887].
[2]) Daselbst 291, S. 258 [1896].

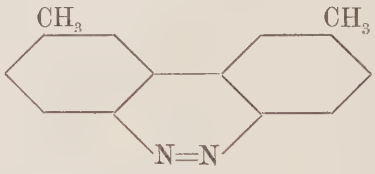
färbt; sie ist ein gelbes Gas, das sich durch Abkühlung zu einem dunkelgelben Oel verflüssigt [1]). Das gleiche gilt für das Diazoäthan $CH_3CH<\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix}$. In der aromatischen Reihe macht sich die chromophore Natur erst recht bemerkbar: Aethanazobenzol [2]) $C_2H_5-N=N-C_6H_5$ ist ein gelbes Oel, Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ bildet orangerote Krystalle.

Die Azogruppe gehört zu den stärksten Chromophoren; dies lässt sich schon daran erkennen, dass in der Fettreihe eine einzige Gruppe zur Hervorbringung von Farbe genügt. Dass sie kräftiger ist als die Carbonylgruppe, ist daraus zu entnehmen, dass Azobenzol orangerot und Benzophenon farblos ist. Wahrscheinlich wird sie aber doch schwächer als die Gruppe CS sein, weil ja Thiobenzophenon blau ist, also eine viel vertieftere Farbe hat als Azobenzol.

Die —N=N—Gruppe tritt in einigen Fällen als ringschliessendes Glied auf; alsdann kann ihre chromophore Natur verdeckt werden wie etwa im Cinnolin [3]), das nur schwach gelblich ist. Sie kommt aber wieder, wenn auch geschwächt, zum Vorschein im Tolazon [4]), das in hellgelben Prismen krystallisiert.



Cinnolin



Tolazon.

Vereint mit anderen Chromophoren entstehen neue, gleichfalls sehr wirksame Gruppen. Eine Kombination mit dem Chromophor C=N liegt z. B. vor im Diphenylmethylentetrazon, einem tiefroten Oel [5]).

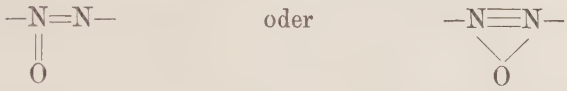
$$(C_6H_5)_2>C=N-N=N-N=C<(C_6H_5)_2.$$

Wesentlich erweist sich auch bei der Azogruppe wieder die Doppelbindung; wird sie in eine einfache verwandelt, z. B. durch Reduktion oder durch Addition von Benzolsulfinsäure [6]), so verschwindet die Farbe.

[1]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, S. 856 [1895].
[2]) E. Fischer, Daselbst 29, S. 794 [1896].
[3]) Busch u. Rast, Ebenda 30, S. 524 [1897].
[4]) L. Meyer jr., Daselbst 26, S. 2230 [1893].
[5]) Curtius u. Rauterberg, Journ. f. prakt. Chem. 44, S. 200.
[6]) Hantzsch u. Glogauer, Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2555 [1897].

5. Die Azoxygruppe N_2O.

Sie ist ein zweiwertiges Chromophor, dessen Wirkung nur aus aromatischen Verbindungen abgelesen werden kann, da aliphatische Glieder nicht bekannt sind. Sie ist schwächer als die Azogruppe, denn während Azobenzol orangerot ist, besitzt Azoxybenzol nur eine gelbe Farbe. So wie die Gruppe gewöhnlich formuliert wird, nämlich , enthält sie keine Doppelbindung, würde also eine Ausnahme von der bei anderen Chromophoren geltenden Regel machen. Da die Formulierung willkürlich und nicht bewiesen ist und spektrochemische Untersuchungen unzweifelhaft gegen dieselbe sprechen, hält Brühl[1]) die Formeln



für wahrscheinlich. Auch Bamberger[2]) zieht eine andere Formel, und zwar von den beiden letzten die erste, in Betracht. Das entscheidende Wort ist zur Zeit noch nicht gefallen. Wollen wir jedoch mit unseren bisherigen Ueberlegungen über den Zusammenhang zwischen Doppelbindung und Farbe im Einklang bleiben, so müssen wir den beiden letzten Formeln den Vorzug geben.

6. Die Nitrosogruppe N=O.

Dieses einwertige Chromophor wirkt sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe; seine chromophore Natur wird aber sehr häufig dadurch verdeckt, dass sich die Stoffe associieren, in bimolekulare umwandeln und dann weiss erscheinen. Ausser der grossen Fähigkeit zur Polymerisation verleiht die N=O-Gruppe noch die Neigung zur Isomerisation. Alle Stoffe, bei welchen die Gruppierung CH—NO erwartet wird, d. h. sämtliche primäre und sekundäre Nitrosokörper treten als Isonitrosoverbindungen auf, haben also die Struktur C=NOH. Da diese Isonitrosogruppe nur ganz geringen chromophoren Charakter besitzt, so sind die primären und sekundären Nitrosokörper alle farblos. Ganz anders verhalten sich die tertiären Verbindungen. Hier sind Umlagerungen ausgeschlossen, infolgedessen sind sie allein im stande, die wahre chromophore Natur der N=O-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, S. 1361 [1898]; 33, S. 123 [1900].

[2]) Daselbst 29, S. 2413 [1896].

Gruppe zu offenbaren. Und dass wir es mit einem sehr starken Chromophor zu thun haben, wird erhellt aus dem tertiären Nitrosobutan und -pentan, welche alle beide in monomolekularem Zustand, das ist geschmolzen oder in Lösung, tiefblau sind [1]). Die Nitrosoaryle verhalten sich in der gleichen Weise. In geschmolzenem oder gelöstem Zustand sind Nitrosobenzol und seine Homologen smaragdgrün.

Die chromophore Wirkung der N=O-Gruppe ist ausserordentlich stark und viel grösser als die der Azogruppe; denn die Verbindungen der ersteren sind ja blau oder grün, haben somit eine vertieftere Farbe als die der letzteren.

7. Die Nitrogruppe NO_2.

Die Nitroparaffine werden als farblose Flüssigkeiten beschrieben; die Nitroaryle sind gefärbt, aber meist nur in geringem Masse. Nitrobenzol ist ein gelbliches Oel [2]), und Nitronaphtalin bildet gelbe Krystalle. Der farberregende Einfluss der Nitrogruppe überragt den der Carbonylgruppe, da Nitrobenzol gelblich ist, während Benzaldehyd und Acetophenon noch farblos sind. Er ist aber bedeutend schwächer als der der Azogruppe; denn beispielsweise sind aliphatische Azokörper gefärbt, aliphatische Nitroverbindungen jedoch nicht.

Durch Kombination mit dem Chromophor C=C wird die Wirkung der NO_2-Gruppe verstärkt. So ist z. B. Phenylnitroäthan [3]) $C_6H_5CH(NO_2)CH_3$ farblos, während Phenylnitroäthylen $C_6H_5CH=CH(NO_2)$ und auch Phenylnitropropylen [4]) $C_6H_5CH=C(NO_2)CH_3$ gelb sind.

Die Nitrogruppe ist eines der wichtigsten, verbreitetsten Chromophore, denn wegen ihrer leichten Einführbarkeit und ihrer verhältnismässig starken Wirksamkeit wird sie in vielen Farbstoffen angetroffen.

8. Die Gruppe N=SO.

Eine grosse Anzahl von Verbindungen mit diesem Chromophor sind von Michaelis [5]) hergestellt worden. Mit aliphatischen Resten vereinigt, ist es noch nicht wirksam, mit aromatischen dagegen tritt deutlich Farbe auf. Thionylanilin $C_6H_5N=SO$ und ebenso die Thionyl-

[1]) Bamberger u. Seligmann, Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 685 [1903].

[2]) Die γ-Linie des Wasserstoffspektrums wird vollständig absorbiert. Vgl. Brühl, Ann. Chem. 200, S. 188.

[3]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 3885 [1902].

[4]) Priebs, Ann. Chem. 225, S. 319.

[5]) Daselbst 274, S. 173.

toluidine $C_7H_7N{=}SO$ sind gelbe Flüssigkeiten. Das Chromophor $N{=}SO$ ist nur mässig stark, aber immerhin etwas kräftiger als NO_2, denn während Thionyl-α-naphtylamin in gelbroten, Thionylbenzidin und Thionylaminostilben in roten Nadeln krystallisieren, sind die entsprechenden Nitroverbindungen gelb oder nahezu farblos.

9. Von den Elementen Schwefel, Selen und Tellur sich ableitende Chromophore.

Die Gruppen $-S_2-$, $-Se_2-$ und vermutlich auch $-Te_2-$ besitzen chromophoren Charakter. Die Wirkung des Selens ist eine kräftigere als die des Schwefels, denn das von Krafft[1]) dargestellte Diphenyldiselenid krystallisiert in reingelben Nadeln, während die entsprechende Schwefelverbindung farblos ist. Dass aber trotzdem auch die Gruppe $-S_2-$ chromophor ist, folgt aus Versuchen K. A. Hofmanns[2]), der an Stoffen mit dem Auxochrom NH_2 aufs Sicherste das Auftreten von Farbe nachgewiesen hat. Das o-Diaminodiphenylsulfid $NH_2C_6H_4{-}S_2{-}C_6H_4NH_2$ ist sowohl in Lösung wie in krystallisiertem Zustande gelb; in alkoholischer Lösung ist auch die Paraverbindung sehr deutlich gelb.

Mit den Halogenen bilden die Elemente der Schwefelgruppe sehr kräftige Chromophore, etwa $>SeBr_2$ und $>TeBr_2$, wie sich daraus erkennen lässt, dass Phenylseleniddibromid $(C_6H_5)_2SeBr_2$ orangerot und Phenyltelluridbromid $(C_6H_5)_2TeBr_2$ zitronengelb ist[3]). Schon in der Fettreihe sind diese Gruppen wirksam: Methylselenidbromid $(CH_3)_2SeBr_2$ bildet schwefelgelbe Blätter[4]).

Wir erwähnen diese Gruppen, die man bis jetzt bei Fragen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe ganz unbeachtet liess, hier deshalb, weil ihre Formeln keine Doppelbindung, die ja bisher als unerlässlich zu einem Chromophor betrachtet wurde, haben. Dies weist darauf hin, dass die Theorie einer Erweiterung bedarf. In allen eben genannten Verbindungen ist der Schwefel zwei- oder vierwertig, also ungesättigt, da er im Maximum sechswertig sein kann. Betrachten wir gerade das Ungesättigtsein als wesentliche Bedingung für das Auftreten von Farbe, so würden sich ebenso wie die Chromophore mit Doppelbindungen, die ja sämtlich ungesättigt sind, auch diese Schwefelchromophore der allgemeinen Regel fügen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 1761 [1894].

[2]) Daselbst 27, S. 1807 [1894].

[3]) Krafft, Daselbst 26, S. 2817 und Ebenda 27, S. 1768.

[4]) Jackson, Ann. Chem. 179, S. 5.

10. Allgemeines.

Hiermit wären die wichtigsten Chromophore aufgezählt. Ausserdem sind noch eine Reihe anderer und weniger wichtige bekannt, z. B. die SO_2-Gruppe [1]), weiterhin die Carboxylgruppe CO_2H und deren Abarten [2]), ferner die Gruppen —As=As— und AsO, in denen das Arsen die Rolle des Stickstoffs nachahmt [3]). Alle diese Chromophore sind aber nur äusserst wenig wirksam und machen sich nur in Gegenwart von Auxochromen und auch dann nur selten bemerkbar.

Ein gemeinschaftliches charakteristisches Merkmal dieser Gruppen ist, dass alle ungesättigt sind. Bei den meisten handelt es sich um Doppelbindungen. Ob dreifache Bindungen denselben Dienst thun, kann mangels geeigneter Stoffe noch nicht entschieden werden, ist aber äusserst wahrscheinlich. So besitzt die C≡N(Cyan)-Gruppe im Dicyanhydrochinon sicher chromophore Eigenschaften, denn die Salze dieses Stoffes sind gelb [4]).

Die Stellung, die ein Chromophor im Bau des Moleküls einnimmt, kann, wie aus den zahlreichen genannten Beispielen ersichtlich, zweifacher Art sein: entweder ist es einem grösseren Komplex angehängt, oder es tritt ringschliessend auf und nimmt somit am Bau des Komplexes selber teil. Im ersten Falle ist seine Stellung nach Kostanecki als eine streptostatische, im letzteren als eine cyklostatische zu bezeichnen [5]). So ist beim Benzalacetophenon die CO-Gruppe streptostatisch, beim Benzalindanon cyklostatisch.

$C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_5$ — Benzalacetophenon

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C : CH . C_6H_5$ — Benzalindanon.

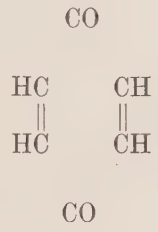
Chinone.

Aus mehrfachen Beispielen ist hervorgegangen, dass eine möglichst direkte Zusammenlagerung der Chromophore die Wirkung verstärkt. Die grösste und dichteste Anhäufung ist bei zwei- oder mehrwertigen Chromophoren möglich, und zwar dadurch, dass sie unter

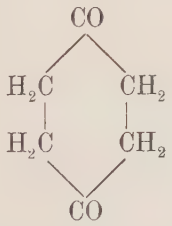
[1]) Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 3260 [1894].
[2]) Kauffmann u. Beiswenger, Daselbst 36, S. 2493 [1903].
[3]) Michaelis, Ann. Chem. 320, S. 271.
[4]) Thiele u. Meisenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 675 [1900]. Vgl. auch Sachs, Ebenda 35, S. 3577 u. S. 3319 [1902].
[5]) Klobski u. v. Kostanecki, Ebenda 31, S. 725 und 726 [1898].

Ringschliessung zusammentreten. Weitaus am häufigsten begegnen wir sechsgliedrigen Ringen, die dann meist in allernächster Beziehung zu irgend einem Benzolderivat stehen.

Stoffe mit einer derartig ringförmigen Struktur sind in der Regel gefärbt. Vorausgesetzt, dass der Ring sich einzig und allein aus Chromophoren aufbaut, ist die Farbe sogar sehr kräftig entwickelt. Der bekannteste dieser Stoffe ist das Chinon; der Ring dieser goldgelben Substanz setzt sich nur aus vier Chromophoren, nämlich aus zwei Gruppen C=C und zwei Gruppen CO zusammen[1]). Dass bei der Entstehung der Farbe dieser



Verbindung nicht nur die CO-Gruppen, sondern auch noch die andern Chromophore beteiligt sind, ergibt sich ohne weiteres aus dem Vergleich mit dem farblosen Diketohexamethylen,



welches genau die gleiche Konstitution hat, nur dass die doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in einfache umgewandelt sind.

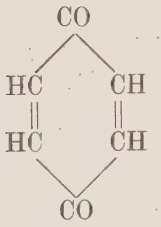
Das Benzolderivat, von welchem sich das Chinon ableitet, ist das p-Dioxybenzol. In ähnlicher Weise gehört zu dem o-Dioxybenzol ein gefärbter Stoff, der zwar noch nicht rein hergestellt werden konnte, sich aber in Chloroform mit granatroter Farbe löst[2]). Während man die Substanz aus p-Dioxybenzol p-Chinon nennt, bezeichnet man die

---

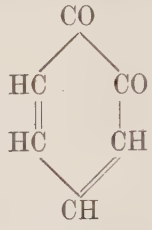
[1]) Haller u. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2947 [1897].

[2]) Jackson u. Koch, Daselbst 31, S. 1457 [1898].

aus o-Dioxybenzol als o-Chinon. Die Zahl und die Art der Chromophore ist bei beiden dieselbe, nur die Anordnung ist eine verschiedene.

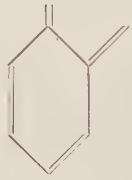


p-Chinon



o-Chinon.

Die Verteilung der Doppelbindungen vollzieht sich nach den Schemata:

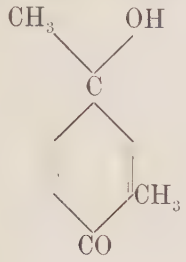


Diese beiden Stoffe haben einer ganzen Klasse gerade durch Farbe ausgezeichneter Verbindungen den Namen gegeben. Man nennt die Struktur eines Stoffes, wenn sie unter eines der beiden Schemata fällt, chinoïd und bezeichnet den Stoff selbst als einen chinoïden oder kurzweg als ein Chinoïd.

Bis jetzt sind nur o- und p-Chinoïde entdeckt worden, und man neigt allgemein der Annahme zu, dass m-Chinoïde unmöglich sind. Diese Annahme wird wesentlich gestützt durch den Umstand, dass, wie die Formel lehrt, die Konstruktion des m-Chinons aus den beiden Chromophoren C=C und CO ein Unding ist.

Die von den Chinonen sich ableitenden Verbindungen, sei es, dass sie durch Substitution von Wasserstoff entstanden sind, sei es, dass in ihnen der Carbonylsauerstoff des Chinons durch mehrwertige Elemente oder Gruppen ersetzt ist, sind alle mehr oder weniger stark gefärbt, insofern nur die durch obige Schemata angedeutete Verteilung der Bindungen bestehen bleibt. Wird z. B. in einer der beiden CO-Gruppen die doppelte Bindung in zwei einfache verwandelt, so tritt die Farbe stark zurück, wie dies sich an den Chinolen, etwa am Dimethylchinol[1])

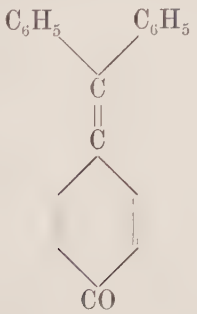
[1]) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 3651 [1900].



zeigt, welche alle nur weiss sind. Wird jedoch der Sauerstoff in der Weise ersetzt, dass die doppelte Bindung erhalten bleibt, so erleidet die Farbe keine Einbusse, ja, sie wird sogar in weitaus den meisten Fällen sehr verstärkt und vertieft, je nach der Natur der den Sauerstoff ersetzenden Gruppen.

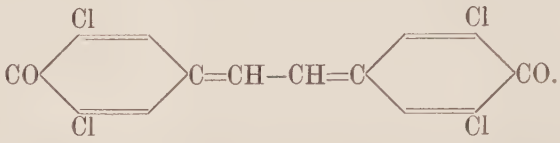
Die erste Art von Stoffen, die sich auf diese Weise von den Chinonen ableiten, enthalten an Stelle einer Carbonylgruppe die Gruppe C=C und haben als Stammsubstanz das Chinomethan.

Das freie Chinomethan ist zwar noch nicht herstellbar gewesen, aber eine sehr grosse Anzahl von komplizierteren Derivaten, darunter sehr viele Farbstoffe (Aurin), sind wohl bekannt. Die einfachsten Derivate desselben wurden erst in den letzten Jahren entdeckt. Bistrzycki und Herbst fanden das goldgelbe Diphenylchinomethan [1]),



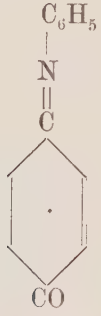
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 2335 [1903].

Zincke studierte Halogenderivate [1]) und erhielt das Dibromphenylchinomethan als einen intensiv gelb gefärbten Stoff. Ferner stellte er aus Stilbenderivaten Stoffe her, die das Molekül des Chinomethans zweimal enthalten und Formeln haben wie

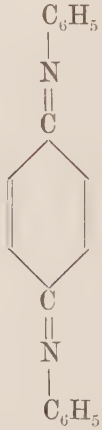


Diese Stoffe sind sehr stark gefärbt und gleichen in ihrem Aussehen vollkommen dem roten Phosphor.

Eine zweite Art von Stoffen leitet sich in der Weise von den Chinonen ab, dass in ihnen der Sauerstoff des Carbonyls durch Stickstoff ersetzt erscheint. Die einfachsten Stoffe Chinonimid und Chinondiimid sind noch nicht bekannt, wohl aber die am Stickstoff arylierten Abkömmlinge, die dann, weil die Gruppe $C{=}N{-}C_6H_5$ ein bedeutend stärkeres Chromophor ist als die Gruppe CO (vgl. S. 288), auch viel kräftiger und tiefer als das Chinon gefärbt sind. So bildet Chinonphenylimid feuerrote, grünschimmernde und Chinondiphenylimid braunrote Krystalle [2]).



Chinonphenylimid

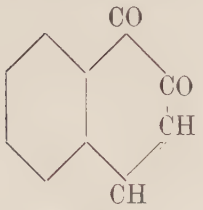


Chinondiphenylimid.

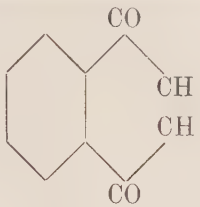
Die o-Chinone sind in der Regel tiefer gefärbt als die p-Chinone. So bildet β-Naphtochinon rote oder hell orangefarbene Krystalle, α-Naphtochinon dagegen nur gelbe.

[1]) Ann. Chem. 320, S. 149.

[2]) Bandrowsky, Monatsh. f. Chem. 9, S. 414.

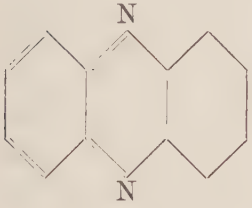


β-Naphtochinon

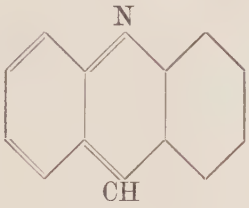


α-Naphtochinon.

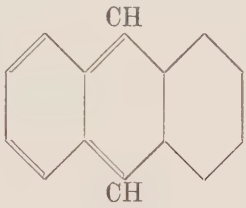
Verschiedene polycyklische Verbindungen, die teils schon oben bei den Chromophoren besprochen wurden, lassen sich auch unter die Chinoïde einreihen, z. B. Phenazin, Acridin und Anthracen[1]):



Phenazin

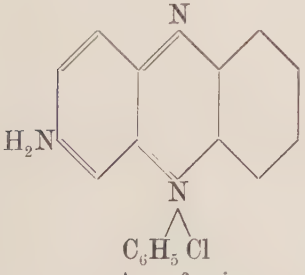


Acridin

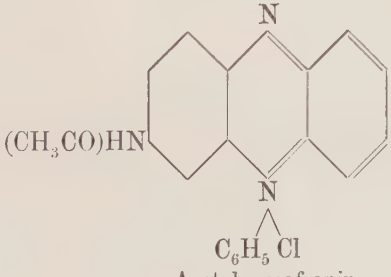


Anthracen.

Die links angeschriebenen Ringe haben die Struktur eines o-Chinoïds. Dass derartige Auffassungen auch durch chemische Reaktionen bestätigt werden, hat Kehrmann für die von den Phenazinen sich ableitenden Phenazoniumsalze nachweisen können. An dieser Klasse von Stoffen fand sich überdies noch, dass die o-chinoïden, vom Stickstoff ausgehenden Doppelbindungen ihren Platz wechseln können, so dass je nach der Natur der Verbindung in einem Falle der links, im andern der rechts angezeichnete Benzolring chinoïden Charakter annimmt. So funktioniert im Aposafranin der amidierte, im Acetylaposafranin der andere Benzolring als Chinoïd[2]).



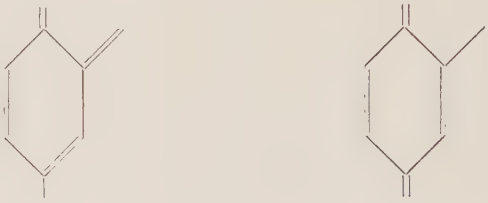
Aposafranin



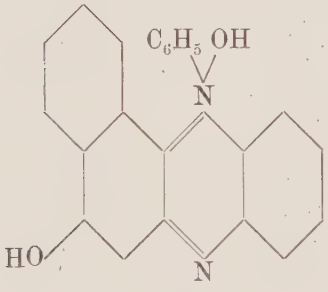
Acetylaposafranin.

[1]) Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 3349 [1894].
[2]) Kehrmann, Daselbst 31, S. 981 [1898].

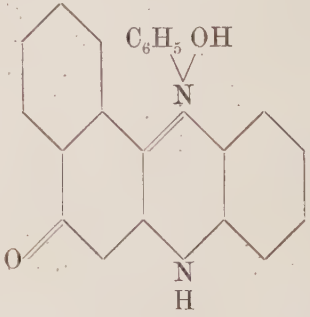
Bei manchen amidierten oder hydroxylierten Chinoïden besteht eine merkwürdige Tautomerie in dem Sinne, dass die Verbindungen sich bald als o- bald als p-chinoïde verhalten, und die durch die beiden Schemata ausgedrückt wird



Zu diesen Stoffen gehört das 2-Oxy-α-naphtochinon. Kehrmann[1]) vermochte desmotrope Formen beim Oxyisonaphtophenazoniumhydroxyd zu isolieren und beobachtete, dass mit dem Uebergang von der o- zur p-Reihe ein Farbwechsel verbunden ist.



Blaugrün.



Rot.

Auxochrome Gruppen.

Die Auxochrome, deren wichtigste Vertreter die Amino- und die Hydroxylgruppe sind, üben im allgemeinen zweierlei Funktionen aus. Die eine besteht darin, durch ihre Gegenwart einen Stoff zur Salzbildung zu befähigen und damit häufig den Anlass zur Erzeugung eines Farbstoffes zu bieten; die andere darin, dass sie die Farbe verstärken und vertiefen. Uns interessiert hier nur die letztere Funktion.

Für sich allein in ein beliebiges Molekül eingefügt, brauchen die Auxochrome noch keine Farbwirkung zu äussern; nur dann, wenn das Molekül vorher ein Chromophor enthielt, ist eine solche Wirkung zu erwarten. Verbindungen, die im Besitze eines Chromophors sind,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, S. 2321 [1896].

und die durch den Eintritt eines Auxochroms stärker gefärbte Stoffe oder Farbstoffe liefern, werden nach Witt als Chromogene bezeichnet [1]). Die Mehrzahl der in den Kapiteln über Chromophore und Chinone aufgezählten Substanzen sind solche Chromogene.

Der Einfluss der Auxochrome tritt dann besonders deutlich hervor, wenn das zu Grunde liegende Chromogen gar keine oder nur wenig Farbe zeigt. So ist das o-Aminobenzophenon [2]) stark gelb, während sein Chromogen, das Benzophenon selbst, farblos ist. Die Aminozimtsäureester sind gleichfalls gelb, und das ihnen gemeinsame Chromogen, der Zimtsäureester, ist weiss. Sehr schön wird der Einfluss des Auxochroms in einer Reihe rein aromatischer Carbonsäuren oder deren Estern beobachtet; so ist z. B. der Terephtalsäureester völlig farblos, der Diaminoterephtalsäureester dagegen rot von der Farbe des Kaliumbichromats. — Auch bei nicht farblosen Chromogenen macht sich der Einfluss des Auxochroms in hohem Masse geltend. So entstehen durch die Einführung einer Aminogruppe aus dem gelben Anthrachinon rote, und aus dem orangefarbenen Phenanthrenchinon kupferrote oder schwarzviolette Verbindungen [3]).

Die beiden Auxochrome NH_2 und OH sind einander nicht gleichwertig. Das erstere entwickelt stets eine sehr viel kräftigere Wirkung als das letztere. So ist das p-Nitranilin schon stark gelb, während das p-Nitrophenol fast farblos ist. Zahlreiche Beispiele können aus der Anthrachinonreihe angeführt werden. So ist von den beiden Stoffen m-Amino- und m-Oxyanthrachinon der erste rot, der zweite gelb. (Der auxochrome Charakter der Hydroxylgruppe macht sich erst bei der Salzbildung mit Basen recht deutlich bemerkbar. Vgl. das Kapitel über den Einfluss der Salzbildung.)

Durch Ersatz von Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste entstehen aus den Auxochromen, insbesondere aus der Aminogruppe, neue Auxochrome. Von diesen neuen substituierten Auxochromen werden am häufigsten angetroffen: $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ und NHC_6H_5. Alle diese Gruppen sind kräftiger als ihre Stammgruppe. So ist das einfachste Indophenol $NH_2 . C_6H_4 . N{=}C_6H_4{=}O$ violett, während sein Dimethylderivat blau ist. Die Wirksamkeit ist im allgemeinen um so grösser, je höher das Molekulargewicht des substituierenden Kohlenwasserstoffrestes ist, infolgedessen erweist sich z. B. die Gruppe NHC_6H_5 von stärkerem Einfluss als $N(CH_3)_2$: die Farbe der von den gelben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, S. 522 [1876].
[2]) Graebe u. Ullmann, Ann. Chem. 291, S. 8.
[3]) Werner, Ann. Chem. 321, S. 339.

Nitranilinen abgeleiteten Phenylderivate ist weiter nach Rot verschoben als die der analogen Dimethylderivate. — Alle diese Gesetzmässigkeiten zeigen sich auch an den Farbstoffen der Rosanilinreihe. Je mehr Methylgruppen die Aminowasserstoffatome des Fuchsins ersetzen, desto mehr geht die Farbe dieses Stoffes von Rot in Rotviolett über; im Hexamethylviolett ist sie blauviolett geworden. Nehmen wir statt der Methyl- die schwerere Aethyl- oder gar die Phenylgruppe, so erfährt die Farbe noch eine weitere Vertiefung. Hexaäthylviolett hat eine viel blaustichigere Nuance, und Triphenylrosanilin ist blau.

Die durch Substitution aus der Hydroxylgruppe entstehenden Gruppen büssen sehr häufig viel von ihrem auxochromen Charakter ein. So wird das schwefelgelbe o-Nitrophenol in das nur gelbliche Nitroanisol verwandelt. Uebrigens ist der Einfluss der Verätherung in vielen Fällen ein unregelmässiger, indem bald eine Erhöhung, bald eine Vertiefung der Farbe beobachtet wird. An Lösungen von Oxyanthrachinonen und deren Aethern in konzentrierter Schwefelsäure hat Liebermann[1]) festgestellt, dass infolge Alkylierung die Absorptionsstreifen des Alizarins und der Isoanthraflavinsäure nach Violett, die der Anthraflavinsäure und des Chinizarins nach Rot wandern, dass also bei den beiden ersteren Stoffen eine Erhöhung, bei den beiden letzteren eine Vertiefung der Farbe eintritt.

Die Zahl der Auxochrome spielt in der Regel eine grosse Rolle, da sie sich meistens gegenseitig unterstützen. Diese gegenseitige Verstärkung tritt uns z. B. an den Nitroderivaten der Phenylendiamine, der Aminophenole und der Dioxybenzole entgegen. Sie sind viel röter, zum Teil in sehr hohem Grade, als die ihnen entsprechenden gelben Nitraniline mit nur einer Amino- oder die entsprechenden Nitrophenole mit nur einer Hydroxylgruppe.

Die angestellten Betrachtungen lehren, dass die Wirkungen eines Auxochroms sowohl von seiner eigenen Natur wie von der des Chromogens abhängen. Die Wirksamkeit im Chromogen ist sicher und wesentlich durch die Gegenwart des Chromophors mitbedingt, denn ohne ein solches verliert eben ein Stoff seine Eigenschaft als Chromogen. Man kann nun die Frage aufwerfen: Genügt zur Hervorbringung von Farbe das alleinige Vorhandensein von Auxochrom und Chromophor, oder ist es unumgänglich notwendig, dass sich zwischen diese beiden Gruppen ein verbindendes Mittelglied, etwa ein Benzolring, gewissermassen als eine vermittelnde Brücke, einschiebt?

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, S. 1566 [1890].

Die Frage ist in beiderlei Sinn zu beantworten. Zunächst kann gezeigt werden, dass es sehr wohl gefärbte Verbindungen gibt, in denen Chromophor und Auxochrom unmittelbar, ohne Mittelglied, verkettet sind, etwa die Aminochinone und die Formazylverbindungen. Bei den ersteren ist sogar nachweisbar, dass durch die Einführung des Auxochroms Farbvertiefung auftritt, denn während Chinon gelb ist, sieht Tetramethyldiaminochinon rot aus. Die Formazylverbindungen sind alle stark gefärbt; die einfachste derselben, der Formazylwasserstoff

$$C_6H_5N{=}N{-}CH{=}N{-}NHC_6H_5,$$

bei welchem das Chromophor $C_6H_5N{=}N{-}CH{=}N{-}$ und das Auxochrom $-NHC_6H_5$ direkt miteinander verbunden sind, bildet rote Nädelchen mit violettem Reflex.

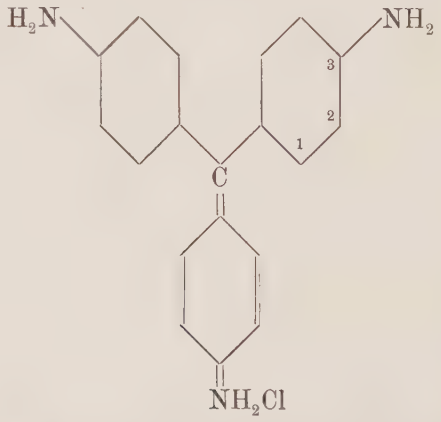
Wenn demnach einerseits zugestanden werden muss, dass die Möglichkeit der Hervorbringung von Farbe durch direkte Vereinigung von Chromophor und Auxochrom zweifelsohne besteht, so ist andererseits hervorzuheben, dass die Möglichkeit doch nicht allzu oft eintritt, denn weitaus häufiger wird gerade durch den direkten Zusammenschluss der Chromophore und Auxochrome, selbst wenn sie sonst sehr kräftig sind, die Farbe vollständig vernichtet. Nachstehende Tabelle gibt hierüber Aufschluss. In der ersten Vertikalreihe sind die chemischen Symbole der Chromophore, in der zweiten die Farbe der Verbindungen dieser Chromophore mit dem Auxochrom $N(C_6H_5)(CH_3)$ und in der dritten die Farbe der Verbindungen mit Phenyl aufgezählt. Diese letztere Reihe ist nur deswegen beigefügt, damit ein sofortiger Ueberblick über die gewöhnliche Wirkung der Chromophore im Chromogen ermöglicht wird. Das Auxochrom $N(CH_3)(C_6H_5)$ ist deshalb gewählt, einmal, weil es sehr wirksam ist und dann, weil es kein Wasserstoffatom enthält, das Tautomerie veranlassen könnte. Zur Illustration der Wirkung

Chromophor	Verbindungen des Chromophors mit	
	$N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$	C_6H_5
$-NO_2$	farblos	gelb
$-CO$ $\vert$ $-CO$	farblos	gelb
$-N{=}CHC_6H_5$	farblos	gelb
$-N{=}N-$	farblos	orangerot
$>CS$	farblos	blau
$-CS\,.\,CH_3$	fast farblos	blau
$-NO$	hellgelb	smaragdgrün

dieses Auxochroms für den Fall, dass ein Benzolring die Brücke vom Auxochrom zum Chromophor bildet, seien zwei Nitrokörper angeführt: nämlich 2, 4, 6-Trinitrobenzol und 2, 4, 6-Trinitromethyldiphenylamin. Die erstere Substanz ist weiss, die letztere tiefrot.

Aus dieser Zusammenstellung geht auf das augenscheinlichste hervor, dass die Chromophore durch die unmittelbare Verkettung mit Auxochromen ihre Fähigkeit, Farbe hervorzurufen, in hohem Masse einbüssen können. Wir dürfen daher schliessen, dass die Auxochrome in der Regel nur dann ihren farbvertiefenden Einfluss ausüben werden, wenn sie durch ein Mittelglied vom Chromophor getrennt sind und ferner, dass dieses Mittelglied wesentlichen Anteil an der Erzeugung von Farbe nimmt. Die bekanntesten dieser Mittelglieder sind die Ringsysteme des Benzols, Naphtalins u. s. w., also aromatische Reste.

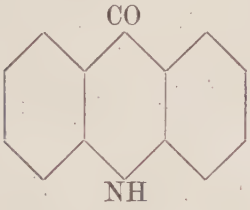
Die Stellung, die die Auxochrome und Chromophore bezüglich des Mittelgliedes einnehmen, ist von bedeutendem Einfluss. Stehen diese beiden Gruppen in o-Stellung zu einander, so ist die Farbe meistens am tiefsten entwickelt, etwa bei den Nitrophenolen, bei denen die p-Verbindung am schwächsten gefärbt ist. In sehr interessanter und für die Farbstoffchemie wichtiger Weise zeigt sich der Einfluss der Stellung bei Triphenylmethanderivaten. Aus der Konstitution der Farbstoffe der Fuchsinreihe ist ersichtlich,



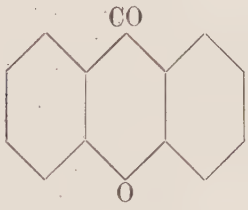
dass in diesen Stoffen zwei ganz verschiedene Arten von farberregenden Gruppen zugegen sind, einmal der chinoïde Ring als solcher und dann, was meines Erachtens noch nicht genügend berücksichtigt worden ist, die wahren, nicht chinoïden Benzolringe. Für diese letzteren Ringe wirkt zunächst die Gruppe NH_2 als Auxochrom, der chinoïde Rest dank der Doppelbindungen als Chromophor. Formánek hat die

Lage der Absorptionsstreifen für wässerige Lösungen der Salze von Tetramethyltriaminotriphenylkarbinol ermittelt [1]). Aus seinen Versuchen lässt sich folgendes entnehmen: Sitzt eine auxochrome NH_2-Gruppe in Stellung 3, so haben wir es mit einem violetten Farbstoff zu thun, sitzt sie in 2, wird die Nuance bläulichgrün, und ist sie in Stellung 1, so wird die Farbe blaugrün. Wir finden also auch hier wieder, dass die o-Stellung, nämlich 1, die tiefste, die p-Stellung, nämlich 3, die hellste Nuance hat [2]).

Nicht nur ein, sondern auch zwei Mittelglieder können sich zwischen Auxochrom und Chromophor einschieben. Die Acridone und Xanthone sind Beispiele hierfür. Schon das einfache Acridon selbst ist gelb, das Xanthon allerdings, infolge des geringeren auxochromen Charakters des Sauerstoffs,



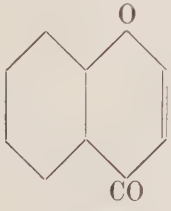
Acridon



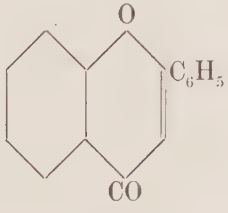
Xanthon

ist noch weiss; indessen ist das entsprechende Naphtalinderivat, das Dinaphtoxanthon, auch gelb [3]).

Bei einer Reihe gefärbter Stoffe sind Auxochrom und Chromophor durch ein Mittelglied verkettet und dazu noch direkt miteinander verbunden. Auxochrom, Chromophor und Mittelglied verknüpfen sich in diesem Fall zu einem Ringsystem. Die einfachsten der hier zu nennenden Stoffe sind



Chromon



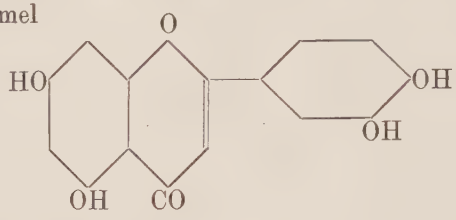
Flavon

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie II, S. 155 [1903].

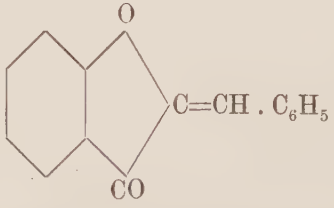
[2]) Diese Ueberlegungen sind nur dann einwandfrei, wenn angenommen werden darf, dass bei diesen drei isomeren Farbstoffen jedesmal nicht die NH_2-Gruppe, sondern die $N(CH_3)_2$-Gruppen am chinoïden Ring sitzen.

[3]) Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 25, S. 1641 [1892].

Chromon und Flavon, die als Mittelglied den Benzolring, als Chromophor die Gruppe CO—C=C und als Auxochrom den Sauerstoff enthalten. Sie sind zwar selbst ungefärbt, bilden aber die Muttersubstanz vieler natürlich vorkommenden Farbstoffe, die alle Oxyderivate sind, z. B.: Chrysin, Apigenin, Luteolin [1]). Letzteres ist das älteste europäische Gelb und wurde schon zu Zeiten Julius Cäsars benützt. Es hat die Formel

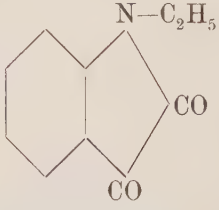


und ist von Kostanecki, Rozycki und Tambor synthetisch gewonnen worden [2]). Diese Verbindungen enthalten alle das Chromophor C=C cyklostatisch. Eine Anzahl von isomeren Farbstoffen leiten sich ab von dem Benzalcumaranon, bei dem dieses Chromophor streptostatisch auftritt, und das die Konstitution hat:



Die letztgenannte Körperklasse bezeichnet Kostanecki als Oxindogenide [3]).

Auch stickstoffhaltige Auxochrome können mit einem Chromophor und dem Mittelglied verkettet sein; der grösseren Wirksamkeit der NH_2-Gruppe entsprechend, sind hier schon die einfachsten Verbindungen stark gefärbt, z. B. das Aethylpseudoisatin



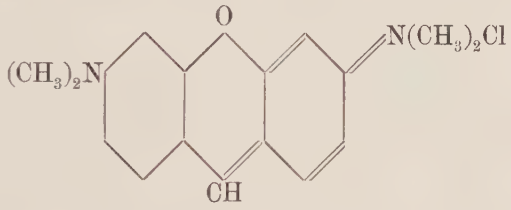
[1]) Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 34, S. 3724 [1904].
[2]) Daselbst 33, S. 3410 [1900].
[3]) Kostanecki u. Laczkowski, Ebenda 30, S. 2138 [1897].

das in blutroten Platten krystallisiert. Auxochrom ist in dieser Substanz der Rest NC_2H_5, Chromophor die Gruppe CO—CO. Die bekannteste hierher gehörige und sehr stark gefärbte Substanz ist der Indigo,

$$C_6H_4\begin{matrix}<NH\\CO\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

der die lange chromophore Kette CO—C=C—CO aufweist.

Anschliessend sind noch zu erwähnen Farbstoffe der Pyroninreihe, die allerdings nur dann hierher passen, wenn der Sauerstoff nicht als vierwertig anzusehen und ihnen daher folgende Formel zuzuschreiben ist:



Für den linksstehenden Benzolring hat die rechte Hälfte der Formel chromophore Eigenschaften angenommen.

Einfluss der Salzbildung.

Die Auxochrome sind im allgemeinen Gruppen von entweder basischer oder saurer Natur, befähigen also einen Stoff zur Salzbildung. In der Regel wird die Farbe dadurch verändert, sie kann aufgehoben oder nur aufgehellt, in sehr vielen Fällen auch vertieft werden. Da eine grosse Anzahl gefärbter Stoffe zur Tautomerie neigt, so hat häufig das Salz eine andere Konstitution als die freie Farbbase oder -säure, und ist infolgedessen mit letzteren nicht mehr ohne weiteres vergleichbar. Auch viele Chromophore sind zur Salzbildung fähig, allerdings meistens nur mit starken Säuren oder Basen. Auxochrome und Chromophore zeigen bei der Salzbildung ein gewisses gegensätzliches Verhalten, welches zunächst an Stickstoffverbindungen ausführlicher dargelegt sei.

Stickstoffatome mit basischen Eigenschaften können sowohl in auxochromen wie in chromophoren Gruppen zugegen sein. Nun lässt sich leicht und an umfangreichem Material nachweisen, dass, wenn bei derartigen basischen Stoffen die Salzbildung im Auxochrom sich vollzieht, eine Farbaufhellung eintritt, dass, wenn sie dagegen im Chromo-

phor stattfindet, eine Farbvertiefung erzielt wird[1]). Natürlich kann es sich hierbei nur um Salze mit farblosen Säuren handeln. Wir werden die Betrachtung von drei Gesichtspunkten aus durchführen.

1. Salzbildung im Auxochrom.

Die Farbaufhellung geht sehr oft so weit, dass farblose Salze entstehen. o-Aminobenzophenon ist stark gelb, sein Chlorhydrat oder Sulfat farblos oder so gut wie farblos. Ebenso verhalten sich die Nitraniline, Aminozimtsäuren, Diaminostilbene und Aminoanthrachinone. Zu nennen sind ferner eine Anzahl Substanzen, die von Sachs und Lewin[2]) erst vor kurzem entdeckt wurden, und die alle farblose Salze liefern:

das orangegelbe p-Dimethylaminobenzalaceton

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = CHCOCH_3,$$

das dunkelgelbe bis orangefarbene Tetramethyl-p-diaminodibenzalaceton

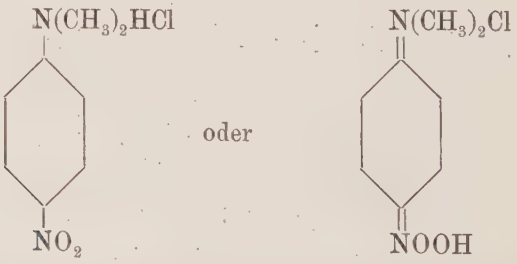
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = CHCOCH = CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

und die scharlachrote Dimethylaminobenzalbarbitursäure

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = C\begin{matrix}<CO \cdot NH\\ CO \cdot NH>\end{matrix}CO$$

Sehr charakteristisch ist die Erscheinung am roten oder gelben Diaminoterephtalsäureester und am feuerroten Diaminopyromellithsäureester zu beobachten, die alle mit Salzsäure farblose Salze geben.

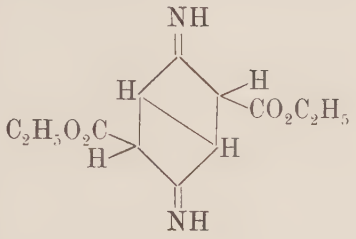
Die Salzbildung und daher auch die Farbaufhellung ist mit keiner Umlagerung innerhalb des Moleküls verbunden, denn bei den meisten dieser Substanzen könnte als Umlagerungsprodukt nur ein Stoff chinoïder Struktur in Betracht kommen, z. B. beim Nitrodimethylanilin:



Dann müssten aber, weil chinoïd, die Salze erst recht gefärbt sein, während sie doch in Wirklichkeit nahezu farblos sind. Besondere

[1]) Kauffmann u. Beisswenger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 561 [1903].
[2]) Daselbst 35, S. 3572 [1902].

Beachtung verdient der Diaminoterephtalsäureester. Zur Erklärung der Farbaufhellung könnte man ihm vielleicht nicht die Struktur eines wahren Benzolderivates erteilen, sondern folgende:



und hätte dann anzunehmen, dass bei der Salzbildung Umlagerung zum wahren Benzolderivat einträte. Solche Anschauungen sind ganz unhaltbar, denn dann müsste das freie Amin sicher auch farblos sein, da es weder chinoïd konstituiert wäre noch andersartige Häufungen von Chromophoren in sich bärge. Wir dürfen ganz im Gegenteil behaupten, dass das freie Amin die Witt'sche Theoie der Auxochrome und Chromophore vorzüglich bestätigt. Die Wirkung des sehr schwachen Chromophors $CO_2C_2H_5$ wird durch die des kräftigen, doppelt vorhandenen Auxochromes NH_2 in hohem Masse verstärkt. Das Ungefärbtsein des Salzes ist nichts Besonderes; das Salz gehorcht eben nur der allgemeinen Regel. Das gleiche gilt für den Diaminopyromellithsäureester.

Das Endresultat dieser Betrachtungen ist, dass bei der Vereinigung eines basischen Auxochromes mit einer Säure die Wirkung des Auxochroms beeinträchtigt oder gar vernichtet wird.

2. Salzbildung im Chromophor.

Die Farbvertiefung ist eine sehr weitgehende, so dass öfters Substanzen mit keiner oder nur geringer Färbung in solche mit kräftiger übergehen. So ist das Acridin weiss, seine Salze hingegen sind gelb. 6, 7-Diphenylchinoxalin ist ebenfalls weiss und löst sich in konzentrierter Mineralsäure mit gelbroter Farbe. Für die Chinoxaline im allgemeinen hat Hinsberg[1]) nachgewiesen, dass die Salze der im Stickstoffkerne substituierten Basen mit starken Säuren, obgleich die Basen selbst nicht oder nur wenig gefärbt sind, meistens eine gelbe bis rote Farbe haben. Besonders hervorzuheben ist das Phenazin, das, selbst nur gelb, rote Salze liefert. Auch wenn der Stickstoff

[1]) Ann. Chem. 237, S. 327 u. 292, S. 245.

nicht cyklisch verkettet ist, ruft die Salzbildung Farbvertiefung hervor, etwa bei den Benzaldehydverbindungen der Aniline, z. B. beim Benzyliden-β-naphtylamin [1]). Anders gefärbte Salze gibt auch das Azobenzol [2]). Umlagerungen sind bei all diesen Stoffen unwahrscheinlich.

3. Salzbildung unter Schaffung eines neuen andersartigen Chromophors.

Sehr viele gefärbte Amine zeigen die Erscheinung der Tautomerie, indem freie Base und Salz sich von verschiedenen Körperklassen ableiten. Meistens liegen die Verhältnisse so, dass die Base den wahren Benzolring, das Salz jedoch den Chinonring enthält. In der Regel ist die Salzbildung bei diesen Fällen mit einer Farbvertiefung verbunden. Der bekannteste der hier zu nennenden Stoffe ist das p-Aminoazobenzol, das, selbst nur gelb, ein in blauvioletten Nadeln krystallisierendes und in Wasser sich rot lösendes Salz liefert. Die gleiche Farbvertiefung zeigt auch das p, p-Diaminoazobenzol. Dass man es hier mit einer nicht normalen Salzbildung zu thun hat, geht schon daraus hervor, dass die m-Verbindungen sich anders verhalten und in normaler Weise Farbaufhellung zeigen wie die Stoffe, bei denen im Auxochrom allein Salzbildung stattfindet; m, m-Diaminoazobenzol z. B. ist dunkelorange, sein Salz goldglänzend. Bei den m-Verbindungen ist eine Umlagerung zu einem chinoïden Stoff, da es ja kein m-Chinon gibt, unmöglich; sie müssen sich deshalb normal verhalten. Die p-Verbindungen hingegen können eine Umlagerung erleiden, welche, da der p-Chinonring ein starkes Chromophor ist, fast immer Farbvertiefung hervorruft [3]). Für das Chlorhydrat des p-Aminoazobenzols wäre demnach folgende Formel aufzustellen:

Eine Komplikation in der Beurteilung dieser Verhältnisse kommt dadurch herein, dass die in den Aminoazobenzolen enthaltene Azogruppe wie die Aminogruppe basische Eigenschaften verrät, die zwar nur schwach hervortreten, aber doch zu neuem Farbenwechsel Ver-

[1]) Dimroth u. Zœppritz, Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 984 [1902].

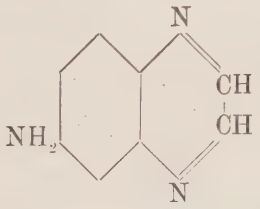
[2]) Jacobson u. Hönigsberger, Daselbst 36, S. 4108 [1903].

[3]) Von Thiele, Ebenda 36, S. 3965 [1903] wurde erst vor kurzem ein Isomeres des p-Aminoazobenzolchlorhydrates entdeckt, das hellfleischrot aussieht und sich leicht in das bekannte dunkle Salz überführen lässt.

anlassung geben. Während eine Lösung des gelben p-Aminoazobenzols in verdünnter Schwefelsäure eine rote Farbe hat, zeigt eine solche in konzentrierter Säure eine braune, also eine wieder erhöhte Farbe; die letztere nähert sich der des Azobenzols in konzentrierter Schwefelsäure. Sowohl mit chemischen wie mit physikalischen Thatsachen deckt sich am besten die Annahme, dass in der verdünnten Säure die chinoïde Form vorliegt, dass in der konzentrierten dagegen wieder das normale Salz, bei dem nun auch die Azogruppe Säure gebunden hat, vorhanden ist. Dann ist es auch leicht verständlich, warum die letztere Lösung eine ähnliche Farbe besitzt wie die von Azobenzol; bei der normalen Salzbildung wird ja das Auxochrom NH_2 unwirksam gemacht, und was als Restwirkung übrig bleibt, rührt nur von der Gruppe $C_6H_4NNC_6H_5$ her, die sich auch im Azobenzol vorfindet. Auwers kommt aus verschiedenen rein chemischen Thatsachen zur gleichen Anschauung über die Konstitution des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Aminoazobenzols[1]).

Bei den o-Aminoazobenzolen dürften im grossen Ganzen ähnliche Verhältnisse wie bei den p-Verbindungen herrschen.

Den Aminoazokörpern analog verhalten sich wahrscheinlich diejenigen Aminochinoxaline[2]), die die NH_2-Gruppe im Benzolkerne tragen. Der einfachste dieser Stoffe ist das 3-Aminochinoxalin.



Dieses krystallisiert in gelben Nädelchen, gibt ein ziegelrotes Sulfat und ein braunrotes, grünschimmerndes Chlorhydrat. In konzentrierten Mineralsäuren beteiligt sich noch der Azinstickstoff an der Salzbildung; die Lösungen sind violett gefärbt.

Besonderes Interesse erwecken die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Hantzsch ist der experimentelle Nachweis gelungen, dass freie Base und Salz verschiedenen Körperklassen angehören[3]). Die freien, farblosen Basen, die er als Leukohydrate bezeichnet, sind als Derivate

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 1314 [1900].
[2]) Hinsberg, Ann. Chem. 237, S. 346.
[3]) Hantzsch u. Osswald, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 278 [1900].

des Triphenylcarbinols anzusehen, die gefärbten Salze dagegen als Abkömmlinge eines Chinons. So hat das Leukohydrat des Krystallvioletts die Formel

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(OH)C_6H_4N(CH_3)_2,$$

das Salz jedoch:

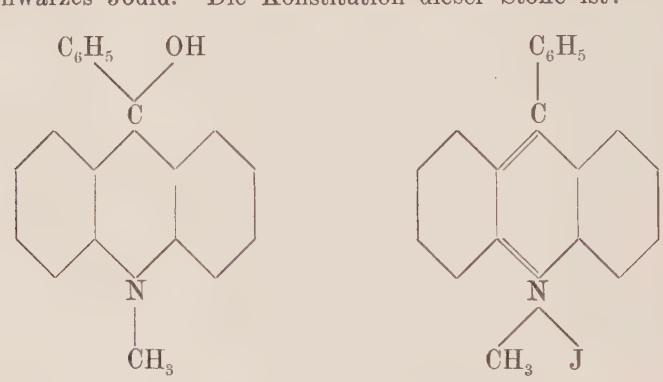
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}C_6H_4N(CH_3)_2Cl.$$

Das Cyanid erleidet bei seiner Bildung aus dem Leukohydrat keine Umlagerung und bleibt farblos; seine Formel wird ausgedrückt durch:

$$CN[C_6H_5N(CH_3)_2]_3.$$

Die Salze des Krystallvioletts mit überschüssiger Salzsäure und ebenso die dieses Cyanids sind gleichfalls farblos und leiten sich in normaler Weise vom Carbinol ab.

Ganz analoge Umlagerungserscheinungen werden bei Acridinderivaten beobachtet[1]). Das farblose Methyl-Phenylacridol bildet ein braunschwarzes Jodid. Die Konstitution dieser Stoffe ist:



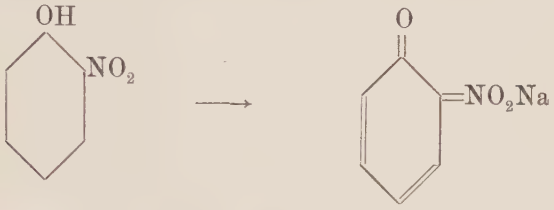
Fassen wir alle die nach den drei Gesichtspunkten aufgestellten Betrachtungen zusammen, so fällt uns auf, dass in den Fällen, in denen eine Farbvertiefung stattfindet, stets die Chromophore irgend einer Veränderung unterliegen, sei es, dass sie allein an der Salzbildung beteiligt sind wie in 2., oder sei es, dass noch das Auxochrom in Mitleidenschaft gezogen wird wie in 3. Wir sind daher zum Ausspruch des Satzes berechtigt: Falls bei der Salzbildung eines Amins mit Säuren keine Aenderung des Chromophors eintritt, hellt sich die Farbe auf.

Eine ähnliche Regelmässigkeit gibt sich kund, wenn gefärbte Säuren Salze bilden.

[1]) Hantzsch u. Kalb, Ber. d. d. chem. Ges. 32, S. 3120 [1899].

1. Salzbildung im Auxochrom.

Bei den meisten gefärbten Phenolen wird die auxochrome Natur der Hydroxylgruppe erst durch die Salzbildung deutlich zum Ausdruck gebracht. Die Farbe ihrer Lösungen vertieft sich auf Zusatz von Alkali, wie etwa bei den drei Nitrophenolen. Man könnte sich versucht fühlen, die Vertiefung stets auf eine Umlagerung in ein Chinoïd zurückzuführen[1]); beim o-Nitrophenol beispielsweise im Sinne folgender Formeln:



Eine solche Annahme ist aber äusserst unwahrscheinlich, aus zwei Gründen. Erstens verhalten sich alle drei Nitrophenole ganz gleichartig; da beim m-Nitrophenol ein Uebergang zu einem Chinoïd unmöglich ist, so wird dies auch für die o- und p-Verbindung unwahrscheinlich. Zweitens müsste eine solche Umlagerung auch bei den Nitrodioxybenzolen vorausgesetzt werden. Dann wäre die Bindung des ersten Moleküls Alkali, z. B. Natronlauge, weil sich die Farbe vertieft, mit der Entstehung eines Chinoïdes verbunden. Dieses chinoïde Mononatriumsalz erleidet bei der Bindung des zweiten Moleküles Natronlauge wiederum eine Farbvertiefung, müsste sich also aufs neue umlagern, gewissermassen zu einem Doppelchinoïd. Solche Stoffe, wie hier zu erwarten wären, sind weder durch das Experiment irgendwie bekannt geworden, noch passen sie in den Rahmen der chemischen Strukturlehre. Es ist daher zu schliessen, dass nicht jede durch Zusatz von Alkali erfolgte Farbvertiefung eine Umlagerung zur Ursache hat. Am einfachsten ist es, bei Stoffen wie Nitrohydrochinon, Nitrobrenzkatechin und dem nicht flüchtigen Nitroresorcin, die ihre Farbe sowohl bei der Bindung des ersten wie bei der des zweiten Moleküls der Base vertiefen, keine Umlagerung anzunehmen. Das flüchtige Nitroresorcin verhält sich anders; zwar vertieft das erste Molekül Alkali die Farbe auch, das zweite hellt sie aber wieder auf. Wodurch dieses abweichende Verhalten bedingt wird, ist noch unklar[2]).

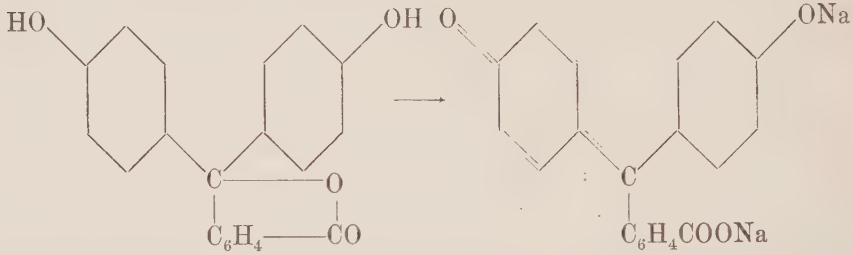
---

[1]) Vgl. H. E. Armstrong, Proc. Chem. Soc. 1892, S. 103, 143, 189, 194; 1893, S. 52, 55, 63, 206.

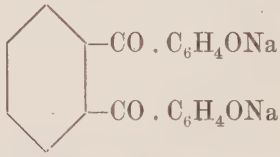
[2]) Untersuchungen hierüber liess ich E. de Pay anstellen.

Gefärbte Phenole mit anderen Chromophoren schliessen sich in ihren Eigenschaften den Nitrophenolen an. Genannt seien Oxybenzophenone, Oxyanthrachinone, Oxyxanthone. Auch Triphenylmethanderivate etwa Aurin oder Fluoresceïn, können angeführt werden.

Gleichfalls Phenolphtaleïn und Hydrochinonphtaleïn vertiefen bei der Bindung von Basen ihre Farbe, indem die freien Stoffe farblos, die Salze rot sind. Für das erstere wird gewöhnlich eine Umlagerung in ein Chinoïd angenommen,

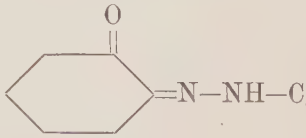


für das zweite ist aber eine solche Umlagerung ausgeschlossen, weil sonst ein m-Chinoïd entstehen müsste. Woher die Farbe seines Natriumsalzes rührt, ist überhaupt ein Rätsel. Nach H. Meyer[1]) soll das Salz des Phenolphtaleïns eine ganz andere Konstitution besitzen, nämlich



Die hier herrschenden Verhältnisse sind noch weit entfernt davon, klargestellt zu sein.

Eine besondere Erwähnung verdienen die Oxyazobenzole. Da die p- und m-Verbindung sehr grosse Aehnlichkeiten bei der Salzbildung zeigen[2]) und für die letztere eine Umlagerung zu einem Chinoïd ausgeschlossen ist, so ist die Farbvertiefung einfach infolge normaler Salzbildung geschehen. Die o-Verbindung ist möglicherweise im freien Zustand ein Chinoïd, also überhaupt kein Phenol:



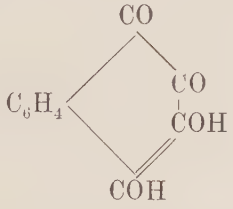
[1]) Mon. f. Chem. 20, S. 347 [1899].

[2]) Jacobson u. Hönigsberger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 4093 [1903].

In allen diesen Fällen ist die auxochrome OH-Gruppe vom Chromophor durch einen Benzolring getrennt. Aber auch wenn dies nicht zutrifft, ist Farbvertiefung vorhanden. Die von Claisen untersuchten Enole von Triacylmethanen, also z. B. von Tribenzoylmethan,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}\!\!>\!C{=}C(OH)C_6H_5$$

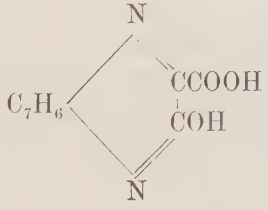
sind weiss und lösen sich in verdünntem Alkali mit gelber Farbe[1]). Das von Bamberger und Kitschelt hergestellte orangerote Isonaphtazarin



gibt gelbrote Lösungen, die auf Zusatz von kohlensauren Alkalien oder Ammoniak veilchenblau, auf Zusatz von fixen Alkalien kornblumenblau werden[2]).

2. Salzbildung im Cromophor.

Die diesbezüglichen Thatsachen sind sehr spärlich, da die Zahl hydroxylhaltiger Chromophore gering ist, alle wie etwa COOH sehr schwach sind und die Farbe bei der Neutralisation nur wenig wechselt. Das, was bekannt ist, scheint jedoch auf das Eintreten einer Farbaufhellung hinzuweisen. Verschiedene im Stickstoffkerne, also im Chromophor carboxylierte Chinoxaline lassen dies erkennen, z. B. die Carbonsäure des Oxytoluchinoxalins,

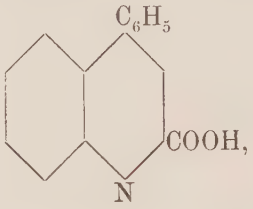


die, obgleich gelb, mit Ammoniak, Kali- und Natronlauge farblose Salze liefert[3]) (mit Säuren rote in Bestätigung von Seite 309). Zu

[1]) Ann. Chem. 291, S. 25.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, S. 135 [1892].
[3]) O. Hinsberg, Ann. Chem. 237, S. 327 [1887].

nennen sind ferner Anthracencarbonsäuren. Liebermann und v. Rath[1]) haben eine solche hergestellt, welche gelb ist, sich jedoch in Alkalien farblos auflöst.

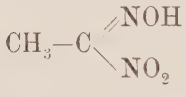
Deutlich zeigt sich die Wirkung der Neutralisation im Chromophor bei der 4-Phenylchinaldinsäure



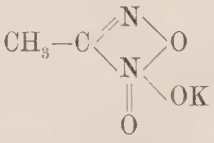
welche in gelben Nadeln krystallisiert und farblose Kali- und Natronsalze bildet[2]).

3. Salzbildung unter Schaffung eines neuen Chromophors.

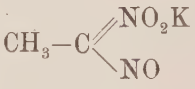
In Betracht werden hier lediglich Verbindungen gezogen, bei denen die OH-Gruppe nicht durch einen Benzolring vom Chromophor getrennt ist. Genannt seien zuerst die Nitrolsäuren, die, in freiem Zustand farblos, neben farblosen Salzen auch rote liefern. Hantzsch hält folgende Formulierung für die wahrscheinlichste[3])



Echte Nitrolsäure, farblos, säurestabil

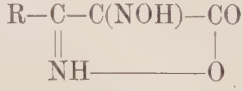


Erythronitrolsaures Salz, farbig, labil

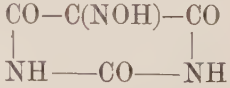


Leukonitrolsaures Salz, farblos, alkalistabil.

Guinchard[4]) schreibt den Oximidoketonen ein ähnliches Verhalten zu. Diese Stoffe, die alle die Gruppe CO . C=NOH enthalten, sind an sich farblos, geben aber gelbe Salze und Ionen. Wirksamer wird dieses Chromophor, wenn es cyklisch verkettet ist, wie in



Oximido-Oxazolon



Violursäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, S. 246 [1875].
[2]) Königs u. Nef, Daselbst 19, S. 2429 [1886].
[3]) Ebenda 31, S. 2854 [1898].
[4]) Ebenda 32, S. 1723 [1899].

Hier bedingt die Salzbildung der Oximidogruppe rote bis violette Färbung und soll nach Guinchard mit einer Umwandlung der Struktur im Sinne

Oximidoketon, farblos — Erythrosalz, farbig.

verbunden sein. Gegen diese Formulierungen spricht der Umstand, dass nach der Umlagerung die Chromophore in geringerer Anzahl als vorher vorhanden sind, also eher eine Farbaufhellung zu erwarten wäre.

Sehen wir von diesen unsicheren Betrachtungen ab und gehen nur auf solche Stoffe ein, bei welchen Auxochrom und Chromophor an Benzolringen hängen. Dann werden wir nach dem Vorausgeschickten im allgemeinen den Satz bestätigt finden: Falls bei der Salzbildung eines hydroxylhaltigen Stoffes keine Aenderung des Chromophors auftritt, vertieft sich die Farbe.

Die Vereinigung dieses Satzes mit dem weiter oben aufgestellten ergibt, dass gefärbte Aminophenole in ihren Salzen mit Säuren heller und in ihren Salzen mit Basen tiefer gefärbt sind als die freie Substanz. Es wird genügen, aus der grossen Zahl von Beispielen nur eines anzuführen. Das Nitro-p-aminophenol[1]), in welchem sich die Nitrogruppe in m-Stellung zum Hydroxyl befindet, löst sich in Wasser oder Alkohol orangegelb bis orangerot. Die Farbe geht auf Zusatz von Alkali in Purpurviolett, auf Zusatz von starken Säuren in Hellgelb über. Das Chlorhydrat kann sogar beinahe farblos erhalten werden.

Anschliessend an die Farbenwechsel bei der Salzbildung sind die Erscheinungen der Halochromie zu erwähnen. Unter Halochromie verstehen Baeyer und Villiger[2]) die Erscheinung, dass ungefärbte oder schwach gefärbte Stoffe sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne dass die Färbung auf die Entstehung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe — z. B. einer chinoïden — beruht. Im wesentlichen handelt es sich bei den Erscheinungen der Halochromie um Sauerstoffverbindungen. Der Sauerstoff soll in diesen Verbindungen basische Eigenschaften, wenn auch nur wenig ausgeprägt, besitzen und durch Addition von Säure vom zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergehen.

---

[1]) Hähle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, S. 63.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 1189, 3013 [1902].

Die Halochromie wird angetroffen bei vielen Ketonen mit der Gruppierung —CH=CH—CO—CH=CH—, etwa beim Dibenzalaceton. Diese gelbe Substanz nimmt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ihre absolut-ätherische Suspension bei 0° zwei Moleküle HCl auf, um in ein Bishydrochlorid überzugehen, das rot gefärbt ist. Wie Thiele und Strauss gezeigt haben, ist hierbei an eine Auflösung der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen nicht zu denken [1]). Das Salz spaltet in Berührung mit Wasser oder im Vakuum wieder leicht den Chlorwasserstoff ab und liefert Dibenzalaceton zurück. Solche Salzbildungen sind auch mit anderen Säuren, mit Schwefel-, Jodwasserstoff- und Pikrinsäure beobachtet worden [2]).

Zahlreiche Ketone von analoger Konstitution zeigen Halochromie, ausserdem manche Phenole und deren Aether, insbesondere die Naphtole und Dioxynaphtaline [3]). Von grossem Interesse ist das Verhalten des Triphenylkarbinols, das in konzentrierter Schwefelsäure sich mit intensiv gelber Farbe löst. Man kann hier das Auftreten der Färbung entweder wie oben auf die Bildung eines Oxoniumsalzes oder auch auf die eines Carboniumsalzes zurückführen. Der letzteren Annahme neigen Baeyer und Villiger zu, indem sie dem Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ metallähnliche Eigenschaften zuschreiben. In beiden Fällen findet aber die Entstehung der Farbe keine plausible Erklärung, da das Molekül, selbst wenn man dem Benzolring die Kekulésche Formel zuschreibt, die Doppelbindungen nicht so dicht aneinander gelagert enthält, dass Farbe zu erwarten wäre.

Die Zahl der Stoffe mit Halochromie ist ziemlich gross. Bemerkt sei nur noch, dass auch Schwefelverbindungen zu dieser Erscheinung neigen; so löst sich Thianthren

$$C_6H_4\begin{matrix}<S\\S>\end{matrix}C_6H_4$$

mit prächtig blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure [4]).

Eine vollständig befriedigende Erklärung für derartige Farbvertiefungen gibt es zur Zeit noch nicht. Am wahrscheinlichsten bleibt die Annahme der Salzbildung am Sauerstoff. Oben wurde nachgewiesen, dass bei Substanzen mit stickstoffhaltigen Chromophoren die Bindung der Säure durch den Stickstoff Farbvertiefung hervorruft, und deshalb scheint es wohl möglich, dass auch der Sauerstoff durch seine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 2375 [1903].
[2]) v. Baeyer u. Villiger, Daselbst 35, S. 1192 [1902].
[3]) Kauffmann u. Beisswenger, Daselbst 36, S. 565 [1903].
[4]) Kraft u. Kaschau, Ebenda 29, S. 445 [1896].

Bindung von Säure den gleichen Effekt bewirkt. Für die genannten Ketone würde die Erklärung einigermassen ausreichen, ferner für aromatische Carbonyl- und Nitroverbindungen wie etwa Benzaldehyd, Acetophenon, Nitronaphtalin, die sich mit gelber bis braunroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure auflösen. Beim Phenanthrenchinon konnte Kehrmann[1]) sogar ein Nitrat isolieren. Ungenügend würde diese Erklärung werden beim Triphenylcarbinol, bei den Phenolen, Naphtolen und Dioxynaphtalinen. Man könnte hier zur Annahme von Umlagerungen als Hilfsmittel greifen; dadurch wird aber vorerst, bis ausreichend Material gesammelt ist, wenig gewonnen werden.

Hypsochrome und bathochrome Gruppen.

Gruppen oder Atome, die bei ihrem Eintritt in ein gefärbtes Molekül die Farbe vertiefen, bezeichnet Schütze[2]) als bathochrome, solche, die die Farbe erhöhen, als hypsochrome. Zu den ersteren wären demnach die Auxochrome zu rechnen. Manche Gruppen oder Atome sind von unbestimmtem Charakter und richten ihre Wirkung auf die Farbe vielfach nach der Natur des Moleküls, in welches sie eintreten. Genauere Untersuchungen über den Einfluss der Substituenten auf die Farbe liegen nur bei aromatischen Stoffen vor. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen, sondern es soll nur ein Ueberblick geboten werden.

Halogenalkylate. Die aus Verbindungen mit stickstoffhaltigen Auxochromen oder Chromophoren entstehenden Halogenalkylate verhalten sich wie die entsprechenden Salze. Verbindet sich das Halogenalkyl mit einem Auxochrom, so tritt Farbaufhellung ein. Dies ist z. B. aus dem gelben m-Nitrodimethylanilin ersichtlich, das zu einem weissen Brommethylat führt[3]). Sitzt aber das Halogenalkyl am Chromophor, so vertieft sich in der Regel die Farbe; das Jodäthylat des farblosen Acridins krystallisiert in roten Nadeln.

Acetylierung und Benzoylierung wirken stets hypsochrom, gleichgültig, ob die Säureradikale in eine Amino- oder Hydroxylgruppe eingeführt werden.

Benzylidenderivate gefärbter Amine haben einen viel helleren Ton als das freie Amin; so ist das Nitranilin gelb, seine Benzylidenverbindung beinahe farblos.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 343 [1902].
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 115 [1892].
[3]) Staedel u. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 1939 [1886].

In homologen Reihen wächst die Vertiefung der Farbe mit zunehmendem Molekulargewicht, d. h. in den Kern eingeführte Alkyle haben bathochromen Charakter. Die farbsteigernde Wirkung des Methyls tritt an vielen Nitrokörpern deutlich hervor. Während die Nitraniline und ihre Methylderivate gelb sind, einige mit einer schwachen Nuance nach Orange, erweisen sich die entsprechenden Abkömmlinge des Toluidins orange bis rot. Rote Dinitraniline sind unbekannt, wohl aber Dinitrotoluidine; p-Dinitromonomethyl und -dimethyl-p-toluidin sind prächtig rot [1]).

Naphtalinderivate haben tiefere Färbung als die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe. Nitronaphtalin ist stärker gelb als Nitrobenzol. Schütze hat an einer grossen Anzahl von in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Azofarbstoffen diesen Satz bestätigt gefunden [2]). Reduktion des einen der beiden Benzolringe des Naphtalins wirkt hypsochrom. Nach Bamberger absorbieren die Azoverbindungen, die durch Kombination von Diazokörpern mit Tetrahydro-α-naphtylamin und -α-naphtol entstehen, das Licht viel weiter im Blau als diejenigen, welche durch Kombination mit den nicht hydrierten Stoffen sich bilden. Die ersteren sind also heller gefärbt als die letzteren [3]).

Die Halogene verhalten sich sehr häufig bathochrom. Krüss [4]) und ferner E. Vogel [5]) haben dies für Fluoresceïne dargethan. Je mehr Halogenatome eintreten, desto mehr wandert der Absorptionsstreifen der wässerigen Lösung nach Rot, aber nicht proportional der Anzahl der Halogenatome und überdies abhängig von der Stellung der Halogene.

Die Sulfogruppe ist bald hypsochrom, bald bathochrom. Sie ist ersteres z. B. in sich vom Naphtolazobenzol ableitenden Stoffen, wenn sie in den Naphtolrest eintritt [6]).

Selbst die Chromophore, die so wichtig für das Zustandekommen der Farbe sind, und von denen zu erwarten wäre, dass sie nur bathochrom seien, vermögen sich hypsochrom zu verhalten. Massgebend ist lediglich die Konstitution des Moleküls, in das sie eintreten;

---

[1]) Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. 66, S. 311.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 809.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, S. 625 [1889].

[4]) G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 312 [1888]; Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 2051 [1883]; 18, S. 1426 [1885].

[5]) Ann. d. Phys. u. Chem. 43, S. 449 [1891].

[6]) Grebe, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, S. 695.

sind vorher schon Chromophore in demselben vorhanden, so rufen neu hinzutretende meist keine Vertiefung, sondern eine Aufhellung der Farbe hervor. Während das farblose Naphtalin durch die Einführung von nur einer einzigen Nitrogruppe gelb wird, verschwindet durch die einer zweiten die Farbe wieder. Selbst wenn Auxochrome zugegen sind, braucht ein Chromophor nicht bathochrom zu wirken. Die Pikrinsäure, ein Trinitrophenol, ist in reinem Zustande wenig gefärbt, vielleicht sogar weiss[1]), während das o-Nitrophenol, das um zwei NO_2-Gruppen ärmer ist, intensiv gelb aussieht. Dieses Verhalten der Chromophore ist sehr wichtig und verdient genauere Beachtung. Da nämlich bei direkter Verkettung von Chromophoren, wie dies oben mehrfach dargelegt, die Farbe sich stets vertieft, so ist es überraschend, dass gerade das Gegenteil der Fall sein kann, wenn sich zwischen die Chromophore ein Benzolring einschiebt.

Rolle des Benzolrings.

Aus allen Betrachtungen geht hervor, dass unter den gefärbten Stoffen Benzolderivate weitaus in der Mehrzahl sind, und dass den Benzolringen eine Teilnahme an der Entstehung der Farbe zuzuschreiben ist. Will man eine Erklärung für die Mitwirkung dieses Ringes suchen, so müssen folgende Thatsachen, die wir festgelegt haben, berücksichtigt werden:

1. Trotzdem dass Anhäufung von Doppelbindungen Farbe hervorruft, sind Diphenyl, nicht zu vergessen auch Naphtalin und viele andere Kohlenwasserstoffe farblos. (Vgl. S. 282.)

2. Obgleich Anhäufung von Chromophoren die Farbe verstärkt, können diese Gruppen sich hypsochrom verhalten. (Vgl. S. 321.)

3. Einführung von Auxochromen in Chromogene vertieft die Farbe. (Vgl. S. 301.)

Es kann natürlich hier nicht der Ort sein, alle Benzoltheorien auf die Möglichkeit, diese Thatsachen zu erklären, durchzuprüfen. Eine exakte Kritik ergibt, dass nur die von v. Baeyer[2]) entwickelten Anschauungen über die Konstitution des Benzols eine umfassende und sich selbst nicht widersprechende Deutung der Erscheinungen führen. Nach v. Baeyer haben die Ringe der Benzolderivate keineswegs alle die gleiche Konstitution; während für das Phloroglucin die Kekulésche Formel anzunehmen ist, wird für die Phtalsäure die

[1]) Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 1128 [1900].

[2]) Festrede zur Kekulé-Feier, Daselbst 23, S. 1272 [1890].

Diagonalformel wahrscheinlich. Die Konstitution anderer Benzolderivate entspricht einem Zustand, der dazwischen liegt.

Diese Anschauungen, die geeignet sind, einfach und übersichtlich die Beteiligung der Benzolringe an der Farbgebung erkennen zu lassen, sind durch H. Kauffmann[1]) weiter ausgebaut worden. Versuche mit Teslaströmen gaben hierzu den Anlass. Der Begriff des Zustandes wurde genauer entwickelt und der Messung zugänglich gemacht.

Werden Dämpfe aromatischer Verbindungen Teslaströmen ausgesetzt, so zeigt sich bei vielen derselben ein violettes Leuchten. Für dieses Leuchten haben sich Gesetzmässigkeiten ergeben, die in überraschender Weise in Beziehung zur Farbenchemie stehen. Kurz gefasst, ergab sich folgendes:

a) Dämpfe gefärbter Benzolderivate leuchten nicht.

b) Auxochrome rufen Leuchten hervor oder verstärken dasselbe in dem Masse ihrer auxochromen Eigenschaften.

c) Chromophore wirken dem Leuchten entgegen.

d) Einflüsse, die die Farbe schwächen, wie Acetylierung, Benzoylierung und Herstellung von Benzylidenverbindungen u. s. w., verhindern das Leuchten.

Einen dem Leuchtvermögen parallelen Verlauf beobachtet man merkwürdigerweise an der magnetischen Molekularrotation. Diese beiden Thatsachen im Verein mit den v. Baeyerschen Versuchen haben zum Ausbau der Benzoltheorie geführt.

In jedem Benzolderivat hat der Benzolring seinen eigenen Zustand und je nach diesem Zustand verhält sich der Ring bei den chemischen Reaktionen und sind seine konstitutiven physikalischen Eigenschaften. Vergleicht man alle Benzolderivate miteinander, so kann man sie so in eine Reihe ordnen, dass von einem zum andern der Zustand des Ringes sich kontinuierlich ändert. Von diesen unendlich vielen Zuständen sind einige besonders ausgezeichnet, nämlich dadurch, dass sie sich durch Konstitutionsformeln ausdrücken lassen. Soweit die Thatsachen bis jetzt reden, gibt es drei solcher ausgezeichneter Zustände; wir wollen sie Grenzzustände nennen.

Der erste Grenzzustand entspricht der Diagonalformel und den aliphatischen Eigenschaften des Benzolrings, findet sich, wenn stark negative Substituenten wie NO_2 und COOH vorhanden sind.

Der zweite Grenzzustand entspricht der Kekuléschen Formel, repräsentiert die erste Art des aromatischen Charakters, findet sich in Phenolen, vielleicht auch im Benzol selbst.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 1725 [1900]; 34, S. 682 [1901]; 35, S. 3668 [1902].

Der dritte Grenzzustand entspricht der Dewarschen Formel, stellt die zweite Art des aromatischen Charakters dar, findet sich in Anilinen, besonders in p-Diaminen, auch in Kohlenwasserstoffen wie Naphtalin und verrät grosse Neigung, durch Oxydation in p-Chinone überzugehen. Er ist bei verdampfbaren Stoffen nachweisbar durch die Fähigkeit des Dampfes, unter dem Einfluss von Teslaströmen violett zu leuchten, ferner durch die anomalen Werte der magnetischen Molekularrotation (quantitative Methode).

Der Zustand des Ringes eines beliebigen Benzolderivats liegt in der Weise zwischen diesen drei Grenzzuständen, dass der Stoff sich verhält, wie wenn er nach gewissen Prozentsätzen aus dem ersten, zweiten und dritten Grenzzustand zusammengesetzt wäre.

Diagonalformel

Kekulésche Formel

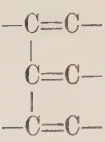
Dewarsche Formel

Halten wir daran fest, dass Anhäufung von Doppelbindungen Farbe hervorruft, so ist von allen Grenzzuständen derjenige, welcher der Kekuléschen Formel entspricht, ohne Zweifel am meisten geeignet zur Erzeugung von Farbe, weil er das Maximum und die dichteste Anordnung der Doppelbindungen aufweist. Weniger brauchbar dazu ist der der Dewarschen Formel zugehörige Grenzzustand, da bei ihm nur zwei, überdies nicht dicht zusammengelagerte Doppelbindungen zugegen sind. Ganz ungeeignet schliesslich ist der der Diagonalformel entsprechende Grenzzustand, der, frei von Doppelbindungen, nirgends das Auftreten von Farbe erwarten lässt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen ist es leicht, den drei oben aufgestellten Forderungen gerecht zu werden.

Zu Forderung 1. Diphenyl und Naphtalin leuchten beide im Dampfzustande violett und besitzen anomale Werte der magnetischen Molekularrotation[1]). Daraus folgt, dass bei diesen Verbindungen mindestens einer der in ihnen enthaltenen Benzolringe im Dewarschen Zustand ist. Dadurch wird aber, wie man sich leicht durch die Konstitutionsformel überzeugt, zunächst beim Naphtalin das Auftreten des Farbe hervorrufenden Schemas:

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 34, S. 682 [1901].



unmöglich gemacht. Für das Diphenyl haben wir die Auswahl zwischen den beiden Strukturen

die chemischen Eigenschaften dieses Stoffes sprechen aber mit grosser Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der ersteren, so dass dann auch hier das Fehlen der Farbe den Erwartungen entspricht.

Bei dreiringigen Kohlenwasserstoffen ist aus dem gleichen Grunde mindestens einer der Ringe im Dewarschen Zustand; welcher von den dreien lässt sich aber nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die Akridine und Phenazine liefern keine leuchtfähigen Dämpfe; infolgedessen dürfen wir weder für deren Benzolringe noch für deren Pyridin- oder Pyrazinring den Dewarschen Zustand annehmen. Dies steht völlig im Einklang mit der für diese Substanzen oben gegebenen o-chinoïden Konstitution, da daraus folgt, dass in ihnen der mittlere Ring (vgl. S. 299) die früher allgemein angenommenen Parabindungen nicht enthält [1]).

Zu Forderung 2. Die Chromophore sind häufig stark saure Gruppen; solche in das Benzol eingeführt, treiben den Zustand des Benzolrings der Diagonalform zu. Für die Gruppen NO_2, COOH, $COOC_2H_5$, $COCH_3$, CHO und CN geht dies aus den Werten der magnetischen Molekularrotation hervor. [2]) Da aber die Diagonalform keine Farbe bedingt und die aufgezählten Gruppen für sich allein, ohne Zuhilfenahme eines anderen Chromophors noch keine Farbe erzeugen, so ist für Chromogene mit diesen Gruppen umsoweniger Farbe zu erwarten, je mehr von den Gruppen vorhanden sind, und je stärker infolgedessen der Benzolring dem Zustand der Diagonalform zugetrieben wird.

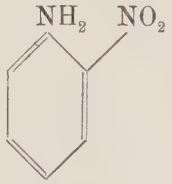
Bei Chromophoren, die in der Fettreihe, also in Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffresten, schon eine kräftige Farbe entwickeln, tritt natürlich der Einfluss des Zustandes des Benzolrings etwas zurück. Aber auch dann wird, wenn der Ring sich im Kekuléschen Zustande

[1]) Pyridine leuchten violett, haben also einen der Dewarschen Formel analogen Zustand.

[2]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 34. S. 692 [1901]; 35, S. 3668 [1902].

befindet, Farbe erfolgen. Welche Formel das Chromophor dem Ring verleiht, lässt sich im voraus nicht angeben; massgebend ist meistens der saure oder basische Charakter des Chromophors.

Zu Forderung 3. Umgekehrt wie saure Gruppen die Benzolringe dem Zustand der Diagonalform zutreiben, suchen basische Gruppen dieselben aus diesem zu entfernen[1]). Während also etwa die Nitrobenzole mehr oder weniger ausgeprägt die Diagonalformel haben, können für die Nitraniline nur die Kekulésche und die Dewarsche Formel in Betracht kommen. Letztere ist aber ausgeschlossen, da die Dämpfe der Nitraniline, etwa m-Nitranilin, durch Teslaströme nicht zum Leuchten erregt werden. Wenn wir nun wirklich für die Nitraniline die Kekulésche Formel annehmen, so ist das Auftreten von Farbe leicht verständlich, denn ihre Konstitution zeigt:



dass dann in ihnen die NH_2-Gruppe mit den Doppelbindungen des Ringes zu dem Farbe bedingenden Schema vereinigt ist.

Die NH_2-Gruppe haben wir oben als Auxochrom erkannt. Das andere Auxochrom, die OH-Gruppe, entfaltet erst in der Salzform, also als ONa, ihre farbvertiefende Wirkung. Der Einfluss von ONa, als basische Gruppe genommen, wird ungefähr dem der NH_2-Gruppe gleichkommen und den Benzolring ebenfalls dem Kekuléschen Zustand zuführen. Da man die Salze nicht verdampfen kann und ihre magnetische Molekularrotation noch nicht gemessen ist, kann die Frage mit Sicherheit noch nicht entschieden werden. Was die freie OH-Gruppe anbelangt, so ist auch deren Wirkung ähnlich der der NH_2-Gruppe, nur in bedeutend abgeschwächtem Masse. Dies gilt ebenso von dem Leuchten wie von der Farbe. Nur ein Beleg möge von der grossen Anzahl der Beispiele hierfür genannt werden. Benzol leuchtet nicht, ebensowenig Phenol, wohl aber Hydrochinon und zwar ähnlich, wenn auch nicht ganz so kräftig wie Anilin[2]). Daraus geht hervor, dass ein einziges Hydroxyl in beträchtlich geringerem Masse den Zustand eines Benzol-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 3668.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, S. 688 [1899]; Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 1728 [1900].

ringes verändert als eine Aminogruppe und dass erst zwei Hydroxyle dieser Gruppe annähernd gleichwertig werden. Dieser geringe Einfluss des Hydroxyls auf den Zustand des Benzolrings macht begreiflich, warum, wie auf Seite 301 festgestellt, die Aminogruppe stärker farbvertiefend wirkt als die Hydroxylgruppe. Erstere entfernt eben in sehr viel höherem Grade den Zustand eines Chromogens von der Diagonalformel als letztere.

Nach allem diesen wird man die Aufgabe eines Auxochroms darin suchen müssen, dass es den Zustand des Benzolrings in einem Chromogen so modifiziert, dass das Maximum an Doppelbindungen erreicht wird.

Eine den Auxochromen analoge Wirkung übt die dichtere Verkettung von Benzolringen aus, sowohl bei den Leuchterscheinungen mit Teslaströmen als auch bei der Farbe. Zur Illustrierung der ersteren Erscheinung führen wir an, dass Benzol und Diphenylmethan nicht leuchten, wohl aber Diphenyl, zur Illustrierung der letzteren, dass Benzophenon farblos und Fluorenon gelb ist. Der Einfluss der dichteren Verkettung lässt sich auch aus den Zahlen der magnetischen Molekularrotation ablesen. Alle diese Thatsachen sprechen einstimmig dafür, dass in Chromogenen die dichtere Verkettung in derselben Weise wie die Einführung von Auxochromen dem Zustand der Diagonalform entgegenwirkt und den der Kekuléschen begünstigt.

Das Verhalten gefärbter Amine bei der Salzbildung steht gleichfalls mit dem Zustande des Benzolrings in Zusammenhang. Aus den Zahlen der magnetischen Molekularrotation geht hervor, dass der grosse Einfluss, den eine auxochrome Aminogruppe auf den Zustand eines Ringes ausübt, bei der Salzbildung verloren geht. Das Gleiche haben wir oben für die Farbe feststellen können; die starke farbvertiefende Wirkung der NH_2-Gruppe wird durch die Salzbildung aufgehoben.

Schluss.

Fassen wir die Summe dessen ins Auge, was die in diesem Vortrag angestellten Betrachtungen lehren, so sehen wir, dass thatsächlich die Doppelbindungen, auf deren Bedeutung bereits in der Einleitung hingewiesen wurde, der wesentliche Faktor für das Zustandekommen der Farbe sind. Die Doppelbindung ist, genau genommen, nur der Ausdruck der strukturchemischen Theorien für die experimentelle Beobachtung, dass eine Gruppe sich ungesättigt verhält. Das Nächstliegende für den Forscher ist das auf experimentellem Wege ermittelte,

also in unserem Falle das Ungesättigtsein. Beziehen wir die Farbe auf das Ungesättigtsein, so haben wir entschieden die Möglichkeit eines umfassenden Ueberblicks gewonnen; denn, während von Doppelbindungen nur bei Gruppen geredet werden kann, fallen unter den Begriff des Ungesättigtseins nicht nur die Gruppen, sondern auch die Atome. Dass die Atome eine ebenso grosse Rolle bei der Farbgebung spielen, ist aus den Elementen der Schwefelgruppe ersichtlich (vgl. S. 293). Für eine Erweiterung in diesem Sinne sprechen auch die kürzlich von v. Braun beschriebenen gefärbten Schwefelverbindungen [1]).

Das Ergebnis, dass die Farbe einer organischen Verbindung abhängt von der Anzahl, der Verkettung und der Art der ungesättigten Gruppen der Atome, weist mit aller Entschiedenheit darauf hin, dass zum tieferen Eindringen in die Frage nach dem Ursprung der Farbe, insbesondere zur Ableitung zahlenmässiger Beziehungen nach Möglichkeit Klarheit über den Begriff des Ungesättigtseins zu schaffen ist. In allererster Linie müsste dieser Begriff der Messung zugänglich gemacht werden. In der organischen Chemie hat man sich gewöhnt, das Ungesättigtsein von Radikalen oder Gruppen strukturchemisch durch zwei oder mehrere parallele Striche auszudrücken. Dieses Vorgehen ist nach mancher Richtung hin zweckmässig, aber sicher angesichts der Thatsache, dass ein und dieselbe Gruppe mit mehrfachen Bindungen, wie etwa C=C, sich bald in höherem, bald in geringerem Grade ungesättigt verhält [2]), ganz ungenügend und weit entfernt, eine erschöpfende Charakterisierung zu bieten. Es wäre also zunächst eine Methode zu ersinnen, die, abhängig oder unabhängig von strukturchemischen Vorstellungen, eine Messung des Grades des Ungesättigtseins erlaubt [3]). Gegenstand eingehenden Forschens, vielleicht mehr vom physikalischen und mehr vom energetischen Standpunkte aus, müssten dann die konjugierten Systeme von Doppelbindungen [4]), d. h. dichte Anhäufungen von ungesättigten Gruppen werden, denn es scheint unzweifelhaft, dass gerade derartige Anhäufungen und Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, S. 3521 [1903]. In diesen Stoffen spielen die brückenförmig gebundenen Atome S, N oder O die Hauptrolle. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Elemente je nach den Bedingungen sowohl chromophoren wie auxochromen Charakter besitzen können.

[2]) Z. B. verschieden leicht Brom oder Wasserstoff addiert.

[3]) Bezüglich der Karbonylgruppe ist schon mit Hilfe von elektrischen Schwingungen ein Anlauf hierzu genommen worden; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 35, S. 473 [1902]. Vielleicht sind auch die molekularen Refractionen und Dispersionen dazu brauchbar.

[4]) J. Thiele, Ann. Chem. 306, S. 90.

kettungen Umstände mitbedingen, welche die auswählende Absorption des Lichtes begünstigen und steigern.

Es darf uns weiter nicht Wunder nehmen, dass auch bei unserem Thema den ungesättigten Gruppen eine so wichtige Bedeutung zukommt, haben sie doch überall, sowohl bei chemischen Vorgängen wie bei physikalischen Erscheinungen, die Hand im Spiel. Alle unsere Untersuchungen bezogen sich auf die Farbe, also auf den sichtbaren Teil des Spektrums. Wollen wir uns nicht dem Vorwurf der Einseitigkeit aussetzen, so müssen wir das Spektrum in seiner Gesamtheit den Untersuchungen unterwerfen, also bis weit hinaus ins Ultrarot und Ultraviolett. Nach allem, was bis jetzt bekannt ist, kann keine Frage sein, dass in dem ungeheuren Gebiet der unsichtbaren Strahlen wiederum die ungesättigten Gruppen von grösstem Einfluss sind. Zwar liegen die Versuche hierüber noch in den Anfangsgründen, doch darf als sicher angenommen werden, dass, ist einmal das Gesamtspektrum der Stoffe in seiner ganzen Ausdehnung bekannt, wir den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution klar erkennen werden.

Der Stickstoff der Steinkohle.

Von

Dr. **Bertelsmann.**
Chemiker der Städtischen Gaswerke Berlins.

Wer heute eine modern eingerichtete Gasfabrik oder eine unserer zahlreichen Destillationskokereien in Augenschein nimmt, dem fällt es gewiss auf, welchen kostspieligen Apparat und wie grosse Sorgfalt man anwendet, um ausser den Haupterzeugnissen der trockenen Destillation, dem Leuchtgas und der Koke, auch die Nebenprodukte derselben, Ammoniak und Cyan, Teer und aromatische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Berücksichtigt man aber, was für einen enormen Wert diese Körper jetzt, nachdem Industrie und Landwirtschaft genügend aufnahmefähig für dieselben geworden sind, repräsentieren, so ist damit eine Erklärung für diese Erscheinung gefunden.

Anfänglich war es hauptsächlich der Steinkohlenteer, welcher dank der grossen Zahl der aus ihm darstellbaren, nützlichen und interessanten Produkte die Aufmerksamkeit erregte, und das Ammoniak trat mehr in den Hintergrund, da seine Verwendung als künstlicher Dünger auf viel Widerstand stiess; diejenigen Gasfabriken, welche Ammoniaksalze erzeugten, kamen daher auch kaum auf ihre Kosten.

So berichtet d'Hurcourt[1]) anfangs der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts, dass die Compagnie parisienne ihr Gaswasser selbst auf Ammoniakprodukte verarbeite und aus diesem Betriebszweige bei einer jährlichen Gaserzeugung von 79630000 cbm einen Verdienst von 44255 Franken ziehe, pro 1 cbm Gas also kaum 0,00065 Franken, mit welchem Betrage nur knapp die Auslagen für die Gasreinigung bestritten werden könnten.

Diese Sachlage änderte sich aber mit der Einführung des Ammoniumsulfats in den Landwirtschaftsbetrieb, die Preise stiegen und von vielen Seiten wurde auf den Wert des Ammoniaks hingewiesen und dessen Gewinnung namentlich bei der Hüttenkoksdarstellung empfohlen. 1876 berechnete Angus Smith[2]) den Betrag des Am-

moniaks, das jährlich in den Kokereien Englands verloren ging, zu 36000 Tonnen und schlug dessen Wert zu 56000000 Mark an.

Dass die Gewinnung desselben bei der Vergasung der Steinkohlen rentabel war, zeigten dann die Erfolge verschiedener Gasfabriken und die South Metropolitan Gas Company[3]) konnte im Anfang der 80er Jahre laut Geschäftsbericht dartun, dass sie pro 1 Tonne Kohle, bei einem Preise derselben von 11 sh. 9 d, aus dem Verkauf der Nebenprodukte einen Gewinn von 9 sh. 5½ d erzielt hatte, wobei hauptsächlich das Ammoniak nutzbringend beteiligt war.

Das Bekanntwerden so günstiger Resultate trug naturgemäss das Seinige dazu bei, der Gewinnung der Nebenprodukte grössere Verbreitung zu verschaffen und spornte zu weiteren Versuchen an, auch die Schwierigkeiten zu überwinden, welche ihrer Einführung bei der Kokerei entgegenstanden. Namentlich in Deutschland bemühte man sich, die Hindernisse zu beseitigen und die dahin zielenden Arbeiten wurden von einem geradezu glänzenden Erfolge gekrönt.

Das erste Grossunternehmen der Destillationskokerei gründete Albert Hüssener am 27. Mai 1881 unter dem Namen „Aktiengesellschaft für Kohlendestillation“ in Essen an der Ruhr; sieben Jahre später berichtete Lunge[4]), dass in den letzten Jahren nicht weniger als 85 deutsche und englische Patente auf Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte erteilt worden seien, und 1896 konnte der Vertreter der Firma Dr. C. Otto & Co, Dahlhausen[5]) mitteilen, dass allein ihres Systems der Destillationskokerei über 2300 Oefen in Deutschland und Oesterreich seit dem Jahre 1884 erbaut worden wären.

Die neue Industrie gelangte binnen kurzem zu hoher Blüte; standen die Kokereien früher unter Aufsicht von Berg- und Hüttenleuten, die sie im Nebenamt leiteten, so sind sie heute vielfach der Obhut des Chemikers oder Gasingenieurs anvertraut worden, und manche von ihnen haben sich zu regelrechten chemischen Fabriken ausgebildet.

Die Nebenprodukte der Kohlendestillation, welche früher als unvermeidliche Begleiter der Leuchtgaserzeugung infolge ihrer unangenehmen Eigenschaften und schwierigen Beseitigung den wunden Punkt der Gasfabriken bildeten, sind heute zur vollen Anerkennung ihres Wertes gelangt und stellen auch für die Gaswerke einen wirtschaftlichen Faktor dar, der viel zu deren Rentabilität beiträgt.

Der Stickstoff.

Die Steinkohle enthält zwar nur geringe Mengen Stickstoff, doch kann man denselben nicht als einen zufälligen Bestandteil auffassen, sondern muss ihn als zum Wesen der Kohle gehörig ansehen, da bis heute noch keine völlig stickstofffreie Kohle bekannt ist. Der Stickstoffgehalt steigt im allgemeinen mit dem Alter der Kohle und erreicht in den Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens und Englands das Maximum von 1,75 bis 2%, selten darüber; in den ältesten Kohlen, den Anthraziten, geht er dann häufig bis auf wenige Zehntel Prozente zurück.

Von einer Regelmässigkeit des Stickstoffgehalts innerhalb der einzelnen Kohlengruppen, seien sie nach ihrem Alter oder dem Vorkommen geordnet, kann aber keine Rede sein. Schwankt schon die Zusammensetzung der Kohlensubstanz hinsichtlich des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes oft ganz beträchtlich, so trifft dies für den Stickstoff in einem noch höheren Grade zu. Die beigegebene Tabelle (S. 332 bis 340) möge dieses veranschaulichen.

Nach Grundmanns[6]) ausserordentlich umfassenden Untersuchungen liegen die Grenzen des Stickstoffgehalts oberschlesischer Kohlen z. B. zwischen 0,356 und 2,112% der asche- und wasserfreien Substanz, und für englische Kohlen finden wir nach Taylor, Playfair, Noad und anderen[7]) 0,21 bis 2,44%. Bunte[8]) gibt diese Grenzen allerdings etwas enger gezogen an, nämlich für

Oberschlesische Kohlen	zu	1,27—1,46%
Niederschlesische „	„	1,07—1,20 „
Westfälische „	„	1,25—1,65 „
Sächsische „	„	1,20—1,30 „

Steinkohlen aus Natal, welche von Hefelmann und Jähn[9]) untersucht wurden, zeigten Schwankungen des Stickstoffgehalts von 0,63 bis 2,02%, und Haeussermann und Naschold[10]) fanden in chinesischen Kohlen 0,76 bis 1,25%.

Doch nicht allein innerhalb der Kohlen ganzer Bezirke oder Altersklassen finden wir diese Abweichungen; dieselben treten oft in fast der gleichen Ausdehnung in den verschiedenen Partien einzelner Kohlenfelder, Flötze, sogar in den Kohlen einzelner Querschläge auf.

Rechnet man aus denjenigen Untersuchungen Grundmanns, die sich auf Kohlen des gleichen Schachtes und Flötzes beziehen, die Schwankungen in der Elementarzusammensetzung in Prozenten der

Name der Kohle	In 100 Gewichtsteilen trockener Kohle sind enthalten:						Bestandteile der aschefreien Kohle:				Analytiker
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	
1. Schlesische Kohlen.											
Königsgrube.											
Hoffnungsflötz	80,552	4,860	0,708	12,264	0,380	1,236	81,575	4,940	0,716	12,769	Grundmann
Gerhardsflötz, Erbreichsschacht	84,013	5,231	0,666	6,483	0,814	2,193	87,157	5,427	0,691	6,725	
„ Hedwigsschacht	83,970	5,400	0,651	6,020	0,932	3,027	87,431	5,623	0,678	6,268	
Heintzmannflötz	82,627	4,883	0,909	7,857	0,504	3,220	85,823	5,072	0,944	8,161	
Pelagieflötz	75,811	4,853	0,851	11,161	0,297	7,027	81,796	5,244	0,921	12,039	
Raubflötz	77,778	5,545	0,533	11,638	0,356	4,149	81,441	5,819	0,559	12,181	
Sattelflötz, Bahnschacht	83,417	5,318	1,056	7,221	0,553	2,435	85,986	5,482	1,088	7,444	
Königin Luisengrube.											
Schuckmannsflötz, Ostfeld, Unterbank	84,217	5,456	1,197	7,741	0,132	1,257	85,403	5,533	1,214	7,850	
Heinitzflötz, Nordfeld	85,910	5,123	1,805	5,338	0,365	1,459	87,506	5,218	1,839	5,437	
Redenflötz, Südfeld	81,886	4,634	1,108	9,830	0,333	2,209	84,022	4,755	1,136	10,087	
Pochhammerflötz, Backkohle	85,929	5,346	1,507	6,073	0,214	0,931	86,925	5,408	1,524	6,143	
Konkordiagrube bei Zabrze.											
Pochhammerflötz, Backkohle	80,247	4,779	0,559	8,901	0,538	4,976	84,930	5,059	0,591	9,420	
Berta-Hedwigsgrube bei Biskupitz.											
Flötz Einsiedelader	81,156	4,769	0,899	7,770	0,393	5,013	85,801	5,040	0,950	8,209	
Paulusgrube bei Orzegow.											
Paulus-Georg-Brandenburgflötz	80,672	4,899	0,648	10,261	0,542	2,978	83,635	5,057	0,672	10,636	

Brandenburggrube bei Ruda.											
Brandenburgflötz	80,943	5,012	0,689	9,679	0,246	3,431	84,034	5,203	0,715	10,048	
Oskargrube bei Ruda.											
Brandenburgflötz	75,944	4,915	0,667	13,478	0,327	4,669	79,938	5,173	0,703	14,186	
Florentinegrube bei Lagiewnik.											
Mariaflötz	78,099	4,765	0,794	11,076	0,375	4,891	82,438	5,029	0,838	11,695	
Valescaflötz	80,294	5,044	0,785	11,592	0,262	2,023	82,172	5,162	0,803	11,863	
Sonnenblumegrube bei Morgenroth.											
Georgine-Niederflötz	79,662	5,258	0,994	11,765	0,276	2,045	81,556	5,382	1,017	12,054	
Katharinagrube bei Ruda.											
Katharina-Nieder- und Mittelflötz . .	81,131	5,379	0,699	10,389	0,165	2,337	83,127	5,513	0,716	10,644	
Orzegow-Niederflötz (Saara)	81,005	4,974	1,056	8,761	0,242	3,961	84,579	5,174	1,102	9,145	
Karl-Emanuelgrube bei Morgenroth.											
Orzegow-Niederflötz	82,865	5,051	0,878	8,495	0,219	2,492	85,174	5,192	0,902	8,732	
Orzegowgrube bei Morgenroth.											
Orzegow-Oberflötz	73,009	5,191	0,819	10,113	0,634	10,234	81,911	5,824	0,979	11,346	
2. Andere deutsche Kohlen.											
Saarbrücker Revier.											
Duttweiler Grube, Natzmer Flötz . .	83,63	5,19	0,60	9,06	—	1,52	84,92	5,27	0,61	9,20	Heintz
Inde Revier bei Eschweiler.											
Zentrum-Grube, Flötz Grosskohl . . .	83,69	4,07	1,25	7,00	—	3,99	87,17	4,24	1,30	7,29	
Bergamtsrevier Essen.											
Sälzer und Neuack, Flötz Röttgersbank	85,62	4,65	1,71	5,93	--	2,09	87,45	4,75	1,75	6,06	
Bergamtsrevier Bochum.											
Engelsburg, Flötz Stennmannsbank .	85,90	4,56	1,56	4,77	-	3,21	88,75	4,71	1,61	4,93	
Präsident, Flötz Präsident	79,72	4,62	0,84	11,56	—	3,26	82,41	4,78	0,87	11,95	

Name der Kohle	In 100 Gewichtsteilen trockener Kohle sind enthalten:						Bestandteile der aschefreien Kohle:				Analytiker
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	
3. Kohlen aus Grossbritannien.											
Newcastle Coals.											
Willington	86,81	4,96	1,05	5,22	0,88	1,08	88,55	5,06	1,07	5,32	Lyon
Tanfield	85,58	5,31	1,26	4,39	1,32	2,14	88,65	5,50	1,31	4,55	Playfair u. a.
Bowden Close	84,92	4,53	0,96	6,66	0,65	2,28	87,30	4,67	0,99	6,86	
Haswell Wallsend	83,47	6,68	1,42	8,17	0,06	0,20	83,69	6,70	1,42	8,19	
Newcastle Hartley	81,81	5,50	1,28	2,58	1,69	7,14	89,73	6,03	1,40	2,83	
Hadley's Hartley	80,26	5,28	1,16	2,40	1,78	9,12	90,08	5,93	1,30	2,69	
Bates's West Hartley . . .	80,61	5,26	1,52	6,51	1,85	4,25	85,85	5,60	1,62	6,93	
West Hartley Main . . .	81,85	5,29	1,69	7,53	1,13	2,51	84,94	5,49	1,75	7,81	
Original Hartley	81,18	5,56	0,72	8,03	1,44	3,07	85,01	5,82	0,75	8,41	
Durchschnitt von 18 Kohlen verschiedener Schächte .	82,12	5,31	1,35	5,69	1,24	3,77	86,45	5,59	1,42	5,99	
Lancashire Coals.											
Ince Hall Company's Arley .	82,61	5,86	1,76	7,44	0,80	1,53	84,58	6,00	1,80	7,62	
Hayduk, Rushey Park . .	77,65	5,53	0,50	10,91	1,73	3,68	82,09	5,85	0,53	11,54	

Blackbrook, Little Delf . .	82,70	5,55	1,48	4,89	1,07	4,31	87,40	5,87	1,56	5,17	
Wigan four feet	78,86	5,29	0,86	9,57	1,19	4,23	83,38	5,59	0,91	10,12	
„ Cannel	79,23	6,08	1,18	7,24	1,43	4,84	84,53	6,49	1,26	7,72	
Caldwell and Thompson's Higher Delf	75,40	4,83	1,41	19,98	2,43	5,95	82,30	5,27	1,54	21,81	
Durchschnitt von 28 Kohlen verschiedener Schächte .	77,90	5,32	1,30	9,53	1,44	4,88	83,16	5,68	1,39	10,17	
Welsh Coals.											
Aberaman, Merthyr . . .	90,94	4,28	1,21	0,94	1,18	1,45	93,39	4,40	1,24	0,97	W. Fiddes,
Aberdare Co, Merthyr . .	88,28	4,24	1,66	1,65	0,91	3,26	92,12	4,43	1,73	1,72	Bristol
Anthracite (Jones & Co.) .	91,44	3,46	0,21	2,58	0,79	1,52	93,60	3,54	0,22	2,64	
Coleshill	73,84	5,14	1,47	8,29	2,34	8,92	83,21	5,79	1,66	9,34	
Llantwit	77,41	5,55	0,56	12,06	2,37	2,05	80,99	5,81	0,59	12,62	
„	77,31	5,64	0,42	10,37	2,04	4,23	82,48	6,02	0,45	11,06	
Nantgarw Llantwit	79,13	5,61	0,70	7,33	3,45	3,78	85,30	6,05	0,76	7,90	
Rhos Llantwit	77,00	5,46	0,70	12,88	1,64	2,33	80,18	5,69	0,73	13,41	
„ „	75,45	5,50	0,84	13,02	2,31	2,88	79,58	5,80	0,89	13,73	
„ „	73,41	5,51	0,35	14,28	2,41	4,04	78,47	5,89	0,37	15,26	
Holly Bush	80,13	5,05	0,52	8,52	2,28	3,50	85,05	5,36	0,55	9,04	
Tyr Filkens	82,12	5,05	0,60	5,79	2,54	3,90	87,77	5,40	0,64	6,19	
Llanhillith	87,64	6,09	1,12	2,21	1,64	1,31	90,30	6,28	1,15	2,28	
Aber Rhondda	80,68	5,08	0,91	2,77	3,68	6,90	90,23	5,68	1,02	3,10	
Pontypridd	79,82	5,47	0,70	3,75	3,95	6,31	88,94	6,10	0,78	4,18	

Name des Schachtes	In 100 Gewichtsteilen trockener Kohle sind enthalten:						Bestandteile der aschefreien Kohle:				Analytiker
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	
Welsh Coals.											
Wallsend	78,72	5,38	0,77	8,90	1,86	4,82	84,36	5,77	0,83	9,54	W. Fiddes, Bristol
Energlyn	83,12	5,84	0,98	5,89	1,87	2,30	86,74	6,09	1,02	6,15	
Rock Vawr	77,98	4,39	0,57	8,55	0,96	7,55	85,23	4,80	0,62	9,35	
Derbyshire Coals.											
Earl Fitzwilliam's Elsecar .	81,93	4,85	1,27	8,58	0,91	2,46	84,79	5,02	1,31	8,88	
Holyland and Co.'s Elsecar .	80,05	4,93	1,24	8,99	1,06	3,73	84,08	5,18	1,30	9,44	
Butterley Co.'s Langley . .	77,97	5,58	0,80	9,86	1,14	4,65	82,76	5,92	0,85	10,47	
Staveley	79,85	4,84	1,23	10,96	0,72	2,40	82,42	5,00	1,46	10,61	
Durchschnitt von 7 Kohlen verschiedener Schächte .	79,68	4,94	1,41	10,28	1,01	2,65	82,71	5,13	1,46	10,67	
Gloucestershire Coals.											
Coleford High Delf (Forest of Dean)	78,81	5,30	1,75	9,06	2,06	3,02	83,03	5,58	1,84	9,55	
Coleford High Delf (Forest of Dean)	76,50	5,38	1,09	8,66	1,67	6,70	83,49	5,87	1,19	9,45	

Coleford High Delf (Forest of Dean)	74,41	4,47	0,70	8,84	2,37	9,21	84,16	5,06	0,79	10,00
Coleford High Delf (Forest of Dean)	74,46	5,29	0,51	6,83	2,67	10,24	85,50	6,07	0,59	7,84
Trenchard	80,71	5,43	0,74	7,06	1,27	4,80	85,93	5,78	0,79	7,52
New Bowson, Cinderford	76,86	5,43	1,68	9,33	1,94	4,76	82,38	5,82	1,80	10,00
„ „	79,31	5,25	1,26	9,10	0,85	4,23	83,55	5,53	1,33	9,59
Parkfield	82,07	5,61	0,94	6,39	1,46	3,53	86,38	5,91	0,99	6,73
Hanham	75.34	4,63	0,63	5,48	2,44	11,48	87,52	5,38	0,73	6,37
Warmley	82,41	4,87	0,77	5,23	0,87	9,85	92,31	5,46	0,86	5,86
Somersetshire and other Coals.										
Ashton	84,07	6,46	1,02	3,23	1,05	4,17	88,70	6,82	1,08	3,41
Nailsea	82,27	5,64	0,91	5,13	2,37	3,68	87,57	6,00	0,97	5,46
Derbyshire Gas Coal	77,25	5,51	1,12	11,20	1,67	3,26	81,26	5,80	1,18	11,78
„	74,72	4,97	0,91	7,31	0,72	11,37	85,00	5,65	1,04	8,32
„	78,91	5,44	0,84	10,93	1,47	2,42	82,10	5,66	0,87	11,37
„ Cannel	74,35	6,29	0,35	14,20	1,32	3,50	78,11	6,61	0,37	14,92
Bulwell Nottingham Gas Coal	77,18	5,52	0,77	12,52	1,25	2,76	80,40	5,75	0,80	13,04
„ „ Cannel	78,68	5,87	0,70	9,38	0,69	4,68	83,14	6,20	0,74	9,91
Scotch Coals.										
Boghead	63,93	8,86	0,96	4,70	0,32	21,22	79,63	11,29	1,22	5,99
Wallsend Elgin	76,09	5,22	1,41	5,05	1,53	10,70	86,69	5,95	1,61	5,75
Grangemouth	79,85	5,28	1,35	8,58	1,42	3,52	84,00	5,55	1,42	9,03
Eglinton	80,08	6,50	1,55	8,05	1,38	2,44	83,26	6,76	1,61	8,37

Name der Kohle	In 100 Gewichtsteilen trockener Kohle sind enthalten:						Bestandteile der aschefreien Kohle:				Analytiker
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	
4. Russland.											
Kohle von Menselinsk an der Kama						6,27	61,51	5,81	0,98	32,70	Alexejew
Kohle von der Petschora						3,92	65,71	4,11	1,33	28,85	
Kohle von der Malewka, Tula						2,42	68,66	4,89	1,02	25,43	
Boghead I, Gouv. Riasan						9,28	70,00	8,56	0,85	20,59	
Kohle von Tschulkowo, Riasan						12,96	72,65	5,14	0,91	21,30	
Kohle von Ferghana						2,19	73,75	4,33	0,68	21,26	
Guschér von Helat, Kaukasus (Gagat)						1,18	74,74	5,79	0,80	18,67	
Kohle von Helat						18,26	75,51	4,77	1,80	17,92	
Boghead II, Gouv. Tula						23,60	77,38	10,14	0,66	18,82	
Kohle von Gangul						15,78	78,27	4,46	0,96	16,31	
Kohle von Tkwebuli, Kaukasus						8,34	78,42	5,13	1,04	15,41	
Kohle von Sosna, Altai						1,79	78,90	5,61	2,44	13,05	
Kohle von Werchne-Gubach, Ural						16,77	82,56	5,44	0,96	11,04	
Kohle von der Insel Sachalin						2,10	83,57	5,50	1,83	9,10	

Kohle von Rutschenkowo, Donetz						0.70	83,23	5,01	1,70	10,06	
Anthracit von Jegorschino, Ural						3,10	92,34	3,45	1,16	3,05	
Anthracit von Orsk						21,49	93,56	1,52	0,74	4,18	
Anthracit von der Gruschewka						1,97	94,56	1,20	0,81	1,05	
Anthracit von der Schunga, Onega See						2,00	93,45	0,99	0,70	4,86	
Anthracit von der Bajewka, graphitähnlich						8,66	95,60	0,49	0,55	3,40	
Anthracit von der Bajewka, Ural						21,03	97,46	0,61	0,35	1,58	
5. Natal.											
Heet Dundee	72,99	5,25	0,80	11,69	4,02	9,27 [1]	84,18	6,06	0,92	13,48	Hefelmann u.
Smith Dundee II	75,32	4,73	1,01	7,25	2,28	11,69 [1]	87,55	5,50	1,17	8,43	Jähn
Smith Dundee I	76,65	4,68	1,78	7,62	2,80	9,27 [1]	87,17	5,32	2,02	8,67	„
Meran Comp. VIII	73,37	4,43	0,94	5,90	1,29	12,86 [1]	85,46	5,16	1,10	6,87	„
Meran Comp. VI	75,07	4,29	0,53	6,08	1,71	14,30 [1]	89,38	5,11	0,63	7,24	„
Ramsey	74,18	3,94	1,58	4,95	0,42	15,35 [1]	88,07	4,68	1,88	5,88	„
Elands Laagte	79,30	4,58	1,03	6,93	3,39	8,16 [1]	89,65	5,18	1,17	7,84	„
6. China.											
Probe Nr. 1	85,70	4,35	0,98	3,66	0,51	5,60 [1]	91,28	4,63	1,04	3,90	Haeusser-
Probe Nr. 2	89,80	2,38	0,72	3,94	0,24	4,90 [1]	94,67	2,51	0,76	4,15	mann
Probe Nr. 3	86,20	3,43	1,08	4,11	0,80	5,95 [1]	92,44	3,68	1,16	4,41	u. Naschold
Probe Nr. 5	82,50	5,00	1,19	6,93	0,50	4,39 [1]	86,74	5,26	1,25	7,29	„

[1]) Einschliesslich des hygroskopisch aufgenommenen Wassers.

Name der Kohle	In 100 Gewichtsteilen trockener Kohle sind enthalten:						Bestandteile der aschefreien Kohle:				Analytiker
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	
7. Kohlen anderer Länder.											
Van Diemensland.											Playfair, Sir Henry de la Beche u. a.
Südkap	63,40	2,89	1,27	1,01	0,98	30,45	92,46	4,22	1,85	1,47	
Berg Nicholas Break o' Day	57,37	3,91	1,15	9,10	0,90	27,55	80,18	5,47	1,61	12,72	
Tingal	57,21	3,38	1,20	7,80	1,32	29,09	82,21	4,86	1,73	11,21	
Jerusalem	68,18	3,99	1,62	5,89	1,12	19,20	85,57	5,01	2,03	7,39	
Douglas-Fluss, Ostküste . .	70,44	4,20	1,11	9,27	0,70	14,38	82,95	4,95	1,31	10,92	
Tasmans Halbinsel	65,54	3,36	1,91	1,75	1,03	26,41	90,33	4,63	2,63	2,41	
Schonten-Insel	64,01	3,55	0,94	3,38	0,85	27,17	88,93	4,93	1,31	4,70	
Whale's Head, Südkap . .	65,86	3,18	1,12	7,20	1,14	21,50	85,13	4,11	1,45	9,31	
Adventure Bay	80,22	3,05	1,36	4,80	1,90	8,67	89,70	3,41	1,52	5,37	
Sydney	82,39	5,32	1,23	8,32	0,70	2,04	84,71	5,47	1,27	8,55	
Borneo-Lahmann	64,52	4,47	0,80	20,75	1,45	7,74	71,05	4,92	0,88	22,85	
„ 915 mm Flötz . .	54,31	5,03	0,98	24,22	1,14	14,32	64,24	5,95	1,16	28,65	
„ 3,4 m Flötz . . .	70,33	5,41	0,67	19,19	1,17	3,23	73,57	5,66	0,70	20,07	
Formosa-Inseln	78,26	5,70	0,64	10,95	0,49	3,96	81,91	5,97	0,67	11,46	
Vancouver's Land . . .	66,93	5,32	1,02	8,70	2,20	15,83	81,65	6,49	1,24	10,61	
Chili.											
Konceptions-Bay	70,55	5,76	0,95	13,24	1,98	7,52	77,96	6,37	1,05	14,63	
Port Famine	64,18	5,33	0,50	22,75	1,03	6,21	69,19	5,75	0,54	24,53	
Chirique	38,98	4,01	0,58	13,38	6,14	36,91	68,45	7,04	1,02	23,50	
Laredo-Bay	58,67	5,52	0,71	17,33	1,14	16,63	71,35	6,71	0,86	21,08	
Talcahuano-Bay	70,71	6,44	1,08	13,95	0,94	6,92	76,74	6,99	1,17	15,14	
Colcurra-Bay	78,30	5,50	1,07	8,37	1,06	5,68	83,96	5,90	1,17	8,98	
Patagonien.											
Sandy-Bay Nr. 1	62,25	5,05	0,63	17,54	1,13	13,40	72,83	5,91	0,74	20,52	
Sandy-Bay Nr. 2	59,63	5,68	0,64	17,45	0,96	15,64	71,50	6,81	0,77	20,92	

vorhandenen Gesamtmenge der einzelnen Elemente aus, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

Die Schwankung beträgt für:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
im Minimum . .	0,5 %	7,0 %	21,0 %
„ Maximum . .	6,0 „	24,0 „	60,0 „
„ Mittel . . .	3,7 „	13,0 „	40,5 „

Ferner verdanken wir Fischer[11]) eine Untersuchung, welche speziell diesen Gegenstand betrifft. Dieser analysierte 24 Kohlenproben der Zeche „Unser Fritz“ in Westfalen; alle entstammten dem gleichen Grubenfeld und waren den verschiedenen Flötzen desselben an verschiedenen Stellen entnommen. Die wie vorstehend berechnete Differenz betrug für die Reinkohle des gesamten Grubenfeldes:

für Kohlenstoff . . .	5,33 %
„ Wasserstoff . . .	10,38 „
„ Stickstoff . . .	37,00 „

Einzelne Proben rührten aus verschiedenen Höhen des gleichen Querschlags her und ergibt sich für diese z. B. eine Differenz zwischen Ober-, Mittel- und Unterbank

für Kohlenstoff . . .	1,57 %
„ Wasserstoff . . .	10,38 „
„ Stickstoff . . .	21,50 „

Also selbst ganz nahe bei einander liegende Kohlepartien zeigen Abweichungen des Stickstoffgehalts bis zu $^1/_5$ der Gesamtmenge desselben und beweisen, dass diese Schwankungen diejenigen der anderen in der Kohle vorkommenden Elemente meist weit überragen.

Fragen wir nun nach der Herkunft dieses nie in der Kohle fehlenden Stickstoffs, so liegt der Gedanke nahe, anzunehmen, dass derselbe stickstoffhaltiger Muttersubstanz der Kohle seinen Ursprung verdanke. Hinsichtlich dieser letzteren stellten Georg Agricola, Webster, Bontigny u. a. die verschiedensten Hypothesen auf, welche aber schon seit langer Zeit als unrichtig verlassen sind. Van Beroldingen[12]) soll in Deutschland der erste gewesen sein, welcher die Steinkohlen als Umwandlungsprodukte von Pflanzen früherer Erdperioden deutete, und 1785 sprach James Hutton[13]) die gleiche Ansicht über diesen Punkt in seinem Vortrage „The theory of the earth“ aus.

Diese Theorie ist im Laufe der Zeit mit gewissen Einschränkungen zur allgemein gültigen erhoben worden, und man sieht vornehmlich

die Hölzer früherer baumartiger Gewächse als Muttersubstanz der Kohlen an.

Darf man aus der Zusammensetzung unserer jetzigen Hölzer auf diejenige der Hölzer älterer Erdperioden schliessen, so findet man, dass der Stickstoff der Steinkohle unmöglich allein von diesen stammen kann, dazu ist seine Menge viel zu gering. Muck[14]) nimmt den Stickstoffgehalt trockenen Holzes zwar zu durchschnittlich 1% an, doch beruht diese Angabe offenbar auf einem Irrtum, denn Gottlieb[15]) fand in der wasserfreien Substanz von

Buchenholz . . .	0,09% N
Birkenholz . . .	0,10 „ „
Föhrenholz . .	0,05 „ „
Fichtenholz . .	0,04 „ „

und glaubte nach seinen Untersuchungen den mittleren Stickstoffgehalt trockenen Holzes zu maximal 0,1% annehmen zu dürfen. Diese Zahl ist auch jetzt wohl allgemein als massgebend anerkannt worden. Da nun Kohlen, wie schon gezeigt wurde, das Zehn- bis Zwanzigfache dieses Betrages enthalten, so muss man nach anderen Quellen suchen. Ein Teil des Stickstoffs mag wohl der Atmosphäre entstammen, doch darf man als Ursprungssubstanz für die Hauptmenge desselben mit grosser Wahrscheinlichkeit die animalischen Reste bezeichnen, welche fraglos in grosser Menge den vegetabilischen beigemengt waren. Dies gibt auch die ungezwungenste Erklärung ab für die grossen Schwankungen, welche der Stickstoffgehalt selbst nahe bei einander liegender Kohlenpartien aufweist.

Offenbar ist der Stickstoff in Form mehr oder weniger komplizierter, organischer Verbindungen in der Kohle enthalten, über die Art derselben fehlt uns aber zur Zeit noch jeder Anhaltspunkt. Doch scheint die Bindung des Stickstoffs in verschiedenen Kohlen häufig eine verschiedene zu sein, denn nur so lässt es sich erklären, dass dieselben sich bei der trockenen Destillation oft so verschieden hinsichtlich der dabei resultierenden Stickstoffverbindungen verhalten, selbst wenn ihre Elementarzusammensetzung auch eine sehr ähnliche ist.

Erhitzen wir Kohle in einer mit Vorlage versehenen Retorte, wie es in grossem Massstabe zum Zwecke der Leuchtgas- und Koksbereitung geschieht, so erhalten wir vier scharf voneinander getrennte Produkte, Koke, Teer, wässerige Flüssigkeit und Gas. Jeder dieser Anteile enthält eine gewisse Menge des in der Kohle vorhanden gewesenen Stickstoffs.

Feste, ausserordentlich feuerbeständige Stickstoffverbindungen

finden wir stets in der Koke, doch ist uns ihre Natur noch gänzlich unbekannt. Der Teer enthält stickstoffhaltige Verbindungen, die zu den fetten und aromatischen Aminen, den Cyanderivaten, Pyridinen Pyrrolen etc. gehören. Auch das Gaswasser zeigt einen gewissen Gehalt an organischen Basen, doch ist die Hauptmenge des Stickstoffs in Form von Ammoniak neben einigen Cyanverbindungen darin vorhanden. Ebenso finden wir im gasförmigen Anteil niedere organische Basen, Ammoniak und Cyanammonium, ausserdem enthält dieser noch stets eine gewisse Menge elementaren Stickstoffs, die primären und sekundären Zersetzungen ihren Ursprung verdankt.

Wie sich der Stickstoff der Kohle auf die verschiedenen möglichen Produkte verteilt, hängt ausser von dem Charakter der entgasten Kohle noch von mehreren anderen Umständen ab und sollen diese Verhältnisse näher beleuchtet werden.

Anfänglich war man der Ansicht, dass sämtlicher Stickstoff beim Destillationsprozess in Ammoniak übergehe, doch trat A. W. Hofmann[16]) 1863 dieser Meinung entgegen und wies nach, dass Kohle, trocken destilliert, überhaupt nur $^1/_3$ ihres Stickstoffs abgebe, während $^2/_3$ in der Koke zurückblieben. Watson Smith[17]) konnte dieses bestätigen, indem er zeigte, dass englische Kohle eine Koke ergab, deren Stickstoffgehalt 0,384 bis 1,375% erreichte, je nach der Provenienz der Kohle. Er unterwarf auch den Teer eingehender Untersuchung und fand im Rohteer 1,667% N, während die einzelnen Fraktionen desselben 1,595 bis 2,327% enthielten.

Weit eingehender beschäftigte sich Foster[18]) mit dieser Frage. Er wandte bei seinen Versuchen, die in das Jahr 1882 fallen, eine Durhamkohle mit 1,70% N an. Bei Destillation derselben ergab sich dann, dass die Verteilung des Stickstoffs, in Prozenten der Gesamtmenge desselben ausgedrückt, folgende war:

als Ammoniak . . .	14,50%
als Cyan	1,56 „
in der Koke	48,68 „
als freies Element . .	35,26 „

Bei verschiedenen Kohlen mit 1,28 bis 1,75% N blieben bis zu 65,9% des Gesamtstickstoffs in der Koke zurück.

Im Jahre 1883 veröffentlichte Knublauch[19]) eine Reihe ähnlicher Versuche, die mit westfälischen und englischen Kohlen ausgeführt worden waren. Wie Foster beschränkte auch er sich anfangs auf den Laboratoriumsmassstab, berücksichtigte aber nur das Auftreten des Ammoniaks. Die westfälischen Kohlen ergaben ihm:

Nr.	Stickstoffgehalt der Kohle %	davon als Ammoniak in % des Gesamtstickstoffs
1	1,612	13,7
2	1,555	10,8
3	1,479	11,3
4	1,466	10,7
5	1,215	12,3
	und zwei englische Kohlen:	
1	1,102	24,34
2	1,443	9,39

Aus diesen Zahlen ergibt sich schon ein Umstand sehr deutlich, dass nämlich die Ammoniakbildung resp. das Auftreten desselben bei der trockenen Destillation scheinbar völlig unabhängig von dem absoluten Stickstoffgehalt der Kohle ist.

Im allgemeinen fand Knublauch die Verteilung des Stickstoffs in den Destillationsprodukten wie folgt:

31—36 % in der Koke
10—14 „ als Ammoniak
1,5—2,0 „ als Cyan
1,0—1,3 „ im Teer
46,7 % als Rest wahrscheinlich in elementarer Form im Gas enthalten.

Eine spätere Arbeit[20]), die mit zwei westfälischen Kohlen von 1,550 resp. 1,479% N und einer Saarkohle von 1,176% N angestellt wurde, zeigt besonders deutlich den Einfluss der Herkunft der Kohle, indem sich die Verteilung des Stickstoffs, ausgedrückt in Prozenten seiner Gesamtmenge, ergab zu:

	Westfälische Kohle I	Westfälische Kohle II	Saarkohle
in der Koke . .	30,0 %	35,6 %	63,9 %
im Gas	55,0 „	47,1 „	16,1 „
als Ammoniak .	11,9 „	14,1 „	15,9 „
„ Cyan . . .	1,8 „	1,8 „	4,1 „
im Teer . . .	1,3 „	1,4 „	

Ausserdem findet sich an dieser Stelle noch eine sehr reichhaltige Uebersicht über das Ammoniakausbringen der verschiedensten Kohlen, auf welche hier jedoch nur verwiesen werden kann.

Knublauch zieht aus seinen Zahlen die Schlüsse: Der Stickstoffgehalt der vergasten Kohle und die Verteilung desselben bei der Vergasung stehen in keinem Verhältnis zu einander. Kohle mit niedrigem Stickstoffgehalt kann häufig viel mehr Ammoniak ergeben wie solche mit hohem Stickstoffgehalt.

Die Unterschiede hinsichtlich der Verteilung des Stickstoffs, speziell des Ammoniakausbringens sind bei Kohlen verschiedener Herkunft oft sehr gross. Bei Kohlen der gleichen Herkunft sind sie im allgemeinen bedeutend geringer, doch kommen auch hier erhebliche Schwankungen vor.

Unzweifelhaft haben der Charakter der Kohle und ihre Elementarzusammensetzung einen bedeutenden Einfluss auf die Verteilung des Stickstoffs bei der Destillation, doch kann man zur Zeit noch keine festen Regeln darüber aufstellen, dazu sind der Ausnahmen noch zu viele. Ein Punkt nur tritt deutlich hervor, nämlich, dass im allgemeinen mit steigendem Sauerstoffgehalt das Auftreten elementaren Stickstoffs in den Destillationsprodukten ein massenhafteres wird, wogegen die Ammoniakbildung zurückgeht. Diese Erscheinung ist auch leicht erklärlich; mit steigendem Sauerstoffgehalt fällt die Menge des disponiblen Wasserstoffs entsprechend und man darf wohl annehmen, dass die Anwesenheit des letzteren zur primären Ammoniakbildung notwendig ist. Wie gesagt findet man aber auch in dieser Hinsicht noch so viel Ausnahmen, dass der Einfluss des Sauerstoffs nicht von vornherein und in jedem Falle als der Ammoniakbildung entgegenwirkend angesehen werden kann.

Neben dem Charakter der Kohle spielt aber auch die Vergasungstemperatur eine bedeutende Rolle. Ist dieselbe niedrig, so wird von vornherein mehr Stickstoff in der Koke zurückbleiben, ferner werden viele organische Stickstoffverbindungen unzersetzt überdestillieren, die bei höherer Temperatur in Ammoniak etc. zerlegt worden wären. Die Folge davon ist ein sehr spärliches Auftreten von Ammoniak und von niederen Cyanverbindungen, da diese letzteren sich erst bei höherer Temperatur und grösstenteils auf Kosten des Ammoniaks zu bilden scheinen. Geht man mit der Temperatur sehr hoch, so erreicht man zwar sehr weitgehenden Zerfall der organischen Stickstoffverbindungen, das gebildete Ammoniak aber zersetzt sich gleichfalls mit Leichtigkeit an den glühenden Retortenwänden.

Ramsey und Young[21]) wiesen nach, dass Ammoniak schon bei 500° beginne, sich zu zersetzen, und Deville und Troost[22]) fanden bei 1100° im Porzellanrohr eine Zersetzung von 75,8 % des durchgeleiteten Ammoniaks. Man muss daher eine mittlere Temperatur innehalten, wenn viel Ammoniak gewonnen werden soll.

Buhe[23]) zeigte schon 1868, dass erst bei steigender Temperatur der Retortencharge die Hauptmenge des Ammoniaks entwickelt werde. Er fand in den verschiedenen Destillationsperioden

	Periode		
	I.	II.	III.
grusige Kohle	0,68 %	0,98 %	1,08 %
Stückkohle	0,50 „	1,38 „	0,97 „

20 Jahre später studierte Lewis T. Wright[24]) die gleiche Frage. Temperaturmessungen stellte er nicht an, sondern schloss auf die Temperaturen aus dem Gasausbringen, wobei er aus einer Kohle mit 1,28 % N erhielt

cbm Gas	Ammoniak % der Kohle
267	0,331 %
289	0,352 „
328	0,335 „

Diese Versuche gaben noch kein deutliches Resultat, und er wiederholte dieselben mit einer Kohle von Yorkshire[25]):

cbm Gas	Ammoniak % der Kohle
209,36	0,285 %
262,84	0,335 „
283,21	0,352 „
325,85	0,331 „

Dieses Resultat zeigt deutlich, dass mit dem Steigen der Temperatur auch die Ammoniakausbeute bis zu einem Maximum steigt, worauf sie wieder zu fallen beginnt.

Weitere Versuche führte derselbe mit zwei Proben einer Derbyshire-Silkstone-Kohle[26]) mit 1,71 bezw. 1,72 % N durch Vergasung bei bestimmten Temperaturen aus und erhielt:

	bei 800°	bei 1100°
in der Koke	1,06 %	0,47 %
im Gaswasser	0,22 „	0,21 „
„ Gas	0,36 „	0,86 „
„ Teer	0,06 „	0,05 „
in der Reinigungsmasse . .	0,01 „	0,02 „

In Prozenten des Gesamtstickstoffs ergibt dieses

	bei 800°	bei 1100°
in der Koke	62,0 %	29,2 %
im Gaswasser	12,8 „	13,0 „
„ Gas	21,1 „	53,5 „
„ Teer	3,5 „	3,1 „
in der Reinigungsmasse . .	0,6 „	1,2 „

Hier sieht man klar, wie durch höhere Temperatur der Stickstoff lebhafter ausgetrieben wird, gleichzeitig aber auch die organischen Verbindungen zum grossen Teil gleich bis zu Elementen zerfallen.

Dieser Zerfall hängt aber nicht allein von der Höhe der Temperatur ab, sondern wird auch von der Grösse der glühenden Flächen, an denen das Gas vorbeistreichen muss, sowie von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Material der Wände beeinflusst. An rauhen, porösen Wänden ist die Zersetzung des Ammoniaks stets grösser wie an glatten, z. B. glasierten Wandflächen; weiter wird sie begünstigt durch metallische, speziell Eisenwände, doch ist dies heute bedeutungslos, da eiserne Retorten in der Kohlendestillationsindustrie keine Verwendung mehr finden.

Weit wichtiger ist die Grösse der glühenden Oberfläche, die von den Destillationsgasen und somit von Ammoniak bestrichen werden muss, bevor die Gase den Vergasungsraum verlassen, und die Dauer der Vergasung. In diesen Punkten liegt ein grosser Unterschied zwischen den beiden, für die Gewinnung der Stickstoffverbindungen hauptsächlich in Frage kommenden Industrien, der Leuchtgasfabrikation und der Destillationskokerei. Die Retorten der ersteren fassen im Mittel 150 bis 200 kg Steinkohle und sind in 4 bis 6 Stunden abgegast. Eine Koksofenkammer hingegen enthält 5000 bis 9000 kg Kohle und bedarf 24 bis 48 Stunden Vergasungsdauer, um eine gute Koke zu liefern. Die glühende Wandfläche pro 100 kg Kohle beträgt in der Gasretorte 2,5 bis 3 qm und im Koksofen ca. 0,7 qm. Derartige Differenzen können nicht ohne Einfluss auf die Ergebnisse bleiben und machen sich auch stets zu Ungunsten der Gasretorten bemerkbar.

Für die Bedeutung der Vergasungsdauer bringt Watson Smith[27]) ein charakteristisches Beispiel. Er untersuchte zwei Kokeproben, die der gleichen Kohle entstammten. Eine derselben war einer Gasretorte entnommen nach 6stündiger Gasung. Die zweite rührte von der Charge eines Simon-Carvés-Ofens her und hatte 40 Stunden bis zur Garung gebraucht. Die Gaskoke enthielt 1,375 % und die Kokeofenkoke 0,384 % Stickstoff. Im letzteren Falle war also unvergleichlich viel mehr Stickstoff flüchtig geworden.

Nicht so leicht ist es, die Grösse des Einflusses der glühenden Wandflächen auf die Dissoziation des gebildeten Ammoniaks nachzuweisen, weil hierbei noch andere Wirkungen und Faktoren in Frage kommen, welche die Untersuchung sehr verwickelt machen. Die Anwesenheit von Wasserdampf in den Destillationsgasen übt z. B. einen sehr wesentlichen, schützenden Einfluss auf das Ammoniak aus. C. Than[28]) stellte Versuche zur Klärung dieser Frage an und fand, dass bei Anwendung reinen Ammoniakgases 14,08 % bei einer bestimmten Temperatur zerfielen; wurde dem Ammoniakgase aber Wasser-

dampf zugemischt, so sank bei derselben Temperatur der Prozentsatz zersetzten Ammoniaks auf 0,35 %. Auch andere indifferente Gase wirken schützend auf das Ammoniak, wahrscheinlich weil sie dasselbe verdünnen.

In der Destillationskokerei liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht ebenfalls günstiger als in der Leuchtgasfabrikation. Während die Leuchtgasretorte mit trockenen, nuss- bis faustgrossen Kohlestücken beschickt wird und ein Gas liefert, welches fast nur synthetisch gebildetes Wasser enthält, besteht die Kokeofencharge aus Gruskohlen, kleiner als 10 mm, die häufig vorher in Desintegratoren u. dergl. noch weiter zerkleinert werden. Diese sogenannte Kokskohle kommt aus der Kohlenwäsche und hat nur ca. 4 bis 5 Tage in Türmen zum Abtropfen gelegen, sie enthält daher durchschnittlich 12 % Wasser, manchmal sogar bis zu 20 %. Viele Werke mischen ihr vor der Verkokung trockene Staubkohle zu, doch behält man stets einen Wassergehalt von mindestens 10 % bei, da durch diesen die Qualität der entfallenden Koke bedeutend begünstigt wird. Die natürliche Folge davon ist, dass das Destillationsgas neben dem synthetisch gebildeten Wasser noch grosse Mengen Wasserdampf enthält, der von der Feuchtigkeit der Einsatzkohle herrührt. Dieser verdünnt das Gas und übt einen schützenden Einfluss auf das Ammoniak aus.

Eine weitere Verdünnung des Destillationsgases findet noch durch das stete Eindringen von Rauchgasen in das Innere der Ofenkammern statt. Infolge der Grösse der Kokeofenkammern treten schon beim Anheizen und später im Betriebe Risse in den Wänden auf, welche die Kokekammer mit der Heizkammer verbinden, ausserdem ist das nicht glasierte Material der Oefen, der Chamottestein, so porös, dass es reichliche Gasmengen von der einen zur anderen Seite diffundieren lässt. Die Druckdifferenzen zwischen Koke- und Heizkammer beschleunigen eine Vermischung der Rauch- und Destillationsgase noch mehr. Daher erhalten wir in der Destillationskokerei Gase, die beträchtliche Mengen Kohlendioxyd und Stickstoff enthalten, und man sieht es im allgemeinen als ein sehr günstiges Resultat an, wenn der Betrag an Stickstoff im gewaschenen Gase 8 % nicht übersteigt.

Sind nun vom theoretischen Standpunkte aus die Bedingungen zur Erhaltung des gebildeten Ammoniaks bei der Destillationskokerei günstiger als bei der Leuchtgasfabrikation, so muss sich das auch in der Praxis zeigen, und dies ist thatsächlich der Fall.

Im Jahre 1899 z. B. gewannen 32 deutsche und ausserdeutsche Gasfabriken, welche englische und Ruhrkohlen vergasten, im Mittel

nur 0,634 % Ammoniumsulfat, obgleich doch die genannten Kohlensorten meistens ein sehr hohes Ammoniakausbringen zeigen. Ueber die Gewinnung des Ammoniaks bei der Destillationskokerei teilt Grüneberg[29]) mit, dass das Ausbringen an Sulfat 1884 in Westfalen durchschnittlich 1 % betrug. C. Otto[30]) gibt dasselbe 1885 an zu 1,37 % in Oberschlesien, 1 % in Westfalen, 0,8 bis 0,9 % in Niederschlesien und 0,7 bis 0,8 % an der Saar. Die geringwertigste Kohle gab also immer noch bedeutend mehr Ammoniak im Kokeofen wie die beste in der Gasretorte. Eine sehr interessante Zusammenstellung der Sulfatgewinnung aus den Kokeöfen Deutschlands und Oesterreichs gab 1896 der Vertreter der Firma Dr. C. Otto & Co.[31]), in Dalhausen. Danach betrug das mittlere prozentuale Sulfatausbringen auf trockene Kohle bezogen:

im Jahre	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893
% Sulfat	0,84	0,96	1,09	1,12	1,08	1,06	1,07	1,12	1,14

Es soll natürlich nicht geleugnet werden, dass manche Gaswerke auch diese Zahlen erreichen, wie z. B. Knublauch[32]) 1883 mitteilte, dass das Kölner Gaswerk im Mittel 0,96 % Sulfat gewinne, im allgemeinen aber bleibt das Ausbringen derselben weit hinter dem der Kokereien zurück.

Nicht unerwähnt sei, dass nach W. Carrick Anderson und James Roberts[33]) häufig im Kokeofenbetriebe weniger Ammoniak als in der Leuchtgasfabrikation gewonnen werden soll, und sie führen die hohe Vergasungstemperatur der Kokeöfen und ihre lange Garungszeit als nachteilig für die Ammoniakbildung und Erhaltung an. Diese Behauptung berührt etwas eigentümlich, denn wie schon gezeigt, liegen wenigstens für Deutschland diese Verhältnisse gerade umgekehrt.

Der Wasserdampf übt bei der trockenen Destillation der Steinkohle nicht nur einen schützenden Einfluss auf das schon gebildete Ammoniak aus, sondern ist auch im stande, durch seine Einwirkung auf stickstoffhaltige, glühende Koke selbst Ammoniak zu erzeugen. Diese Thatsache ist schon lange bekannt, und auch ihr darf teilweise die gute Ammoniakausbeute bei der Destillationskokerei zugeschrieben werden. Bei der dünnen Kohlenlage der Gasretorten wird fast die ganze Beschickung auf einmal entgast, so dass von einer längeren Einwirkung des Wasserdampfes auf die glühende Koke keine Rede sein kann. Anders im Kokeofen. Da die Kohle ein schlechter Wärmeleiter ist, dauert es sehr lange, bis die Mitte der Beschickung auf die Temperatur des Mantels gebracht worden ist.

Auf der 42. Jahresversammlung deutscher Gas- und Wasser-

fachmänner machte Hilgenstock[34]) sehr interessante Mitteilungen über diese Verhältnisse. Versuche, die er hatte anstellen lassen, ergaben, dass der Kern einer Kokeofencharge erst nach 18 Stunden eine Temperatur von 100° C. angenommen hatte, während der Mantel schon nach 7 Stunden eine Temperatur von 750° C. besass. Dieser Kern gab für sich destilliert noch 3,9 % Gaswasser. Wir sehen daraus, dass im Kokeofen bei normalem Betriebe stets noch beträchtliche Wasserdampfmengen entwickelt werden, wenn schon ein grosser Teil der Charge in Koke übergegangen und hellrotglühend geworden ist. Der Wasserdampf aus dem Innern der Charge muss diese glühenden Mengen stickstoffhaltiger Koke passieren und wird dabei ammoniakbildend wirken, indem der durch die Einwirkung von glühendem Kohlenstoff auf Wasserdampf gebildete Wasserstoff in statu nascendi Stickstoff aus der Koke aufnimmt.

Man hat versucht, diesen Vorgang noch weiter auszudehnen durch künstliche Dampfzufuhr zu der glühenden Koke und entnahmen 1882 Ströhmer und Scholz[35]) das D.R.P. Nr. 16807 auf ein Verfahren zur Erhöhung der Ammoniakausbeute beim Destillationsprozess, nach welchem kurz vor Entleerung des Kokeofens dicht über der Sohle desselben Dampf in die glühende Kokeschicht eingeblasen werden sollte. Die Ausführung des Verfahrens macht jedoch den Kokereibetrieb recht kompliziert und wirkt schädigend auf das glühende Ofenmaterial, daher konnte der Prozess nicht in Aufnahme kommen.

Auch als Hauptzweck hat man des öfteren die Ammoniakgewinnung durch Behandlung glühender Koke mit Wasserdampf betrieben. So wurde James Pellat Rickman 1878 das D.R.P. Nr. 8238 erteilt, nach welchem man ein Gemisch von Luft und Wasserdampf bei 550° über alkalihaltige Koke in eisernen Röhren streichen liess. Von diesem Verfahren war nicht viel zu erwarten, da etwa gebildetes Ammoniak sowohl unter dem Einflusse der Luft als auch der Eisenwandungen zum grössten Teile zersetzt werden musste.

Aussichtsreicher war Youngs E.P. Nr. 1377 vom Jahre 1882. Er wandte ausschliesslich glühende Koke und Wasserdampf an, so dass er neben dem Ammoniak noch ein heizkräftiges Gas erzielte.

R. Tervet modifizierte nach seinem D.R.P. Nr. 27200 dieses Verfahren dahin, dass er das gebildete Wassergas wiederum über glühende Koke streichen liess, und wollte auf diese Weise den grössten Teil des Stickstoffs der Koke in Form von Ammoniak gewinnen. Als Vorteil seines Verfahrens gegenüber dem Youngs hob er besonders die Trockenheit der Gase hervor, welche gestatte, dieselben ohne

weitere Kühlung etc. direkt mit Säure zur Gewinnung des Ammoniaks zu behandeln.

Doch konnten diese Verfahren, soweit sie Koke zum Gegenstand hatten, nur wenig Erfolg haben, man erkannte sehr richtig, dass diese zweimalige Behandlung der Kohle, das Entgasen und Vergasen, den Erfolg wirtschaftlich illusorisch machte, und zog es vor, die Kohle direkt in Wasserdampf zu verkoken.

Nach Glovers E.P. Nr. 1890 vom Jahre 1880 sollte man dem Wasserdampf noch stickstoffreiche Ofengase und Salzsäure zusetzen, um sofort Chlorammonium zu erzielen, doch fand dieser Vorschlag keinen Anklang.

Dagegen gelang es Beilby[36]) im Jahre 1883 die Verkokung von Kohle in Wasserdampf im grossen Massstabe auf den Oakbank Werken auszuführen. Man vergaste dort Kohlenklein in stehenden Retorten, die von oben beschickt wurden. Die Retorten wurden von aussen beheizt und von einem Strome überhitzten Wasserdampfes, dem etwas Luft beigemengt war, von oben nach unten durchstrichen. So mussten die Destillationsprodukte, bevor sie die Retorte verliessen, die untere glühende Kokeschicht passieren und wirkten durch ihren hohen Wasserdampfgehalt sowohl erhaltend auf das schon vorhandene Ammoniak als auch ammoniakbildend auf die stickstoffhaltige Koke. Für eine Tonne Kohle verwendete man ca. 1000 bis 1500 kg Wasserdampf und erzielte 4,0 bis 5,6 % Ammoniumsulfat, entsprechend einer Ausbeute von 60 bis 70 % des Gesamtstickstoffs in Form von Ammoniak.

Auch Mond[37]) beschäftigte sich sehr eingehend mit diesem Verfahren. Er wandte noch weit mehr Wasserdampf an und ging bis zu 2 Tonnen desselben pro 1 Tonne Kohle. Nach seinen Ausführungen werden ca. 50 % des Gesamtstickstoffs der Kohle als Ammoniak gewonnen, wobei nur $^1/_3$ des Wasserdampfes umgesetzt wird. Dabei hält er die Temperatur so niedrig, dass der Vergasungsprozess der Kohle eben noch von statten gehen kann. Es sollen auf diese Weise 75 % des Heizwertes der Kohle in Form heizkräftiger Gase zu gute gemacht werden. Nach einer Modifikation, dem E.P. Nr. 12440 vom Jahre 1893, wird die Kohle mit einem auf 150° erwärmten Gemisch von Wasserdampf und Luft in geeignetem Verhältnis verbrannt, und hierdurch soll eine bedeutende Vereinfachung des Prozesses mit gleich gutem Erfolge erzielt werden. Nach neueren Mitteilungen[38]) betragen die Selbstkosten für Ammoniumsulfat auf den Werken von Brunner, Mond & Cie. in Northwich nur ca. 85 Mark bei einem Verkaufspreise von minimal 200 Mark pro 1 Tonne Sulfat und darf

man daraus wohl schliessen, dass es gelungen ist, die Gewinnung des Ammoniaks durch Verkokung der Kohle in Wasserdampf zu einem lebensfähigen Zweige der Kohlendestillationsindustrie zu machen.

Zu der gleichen Zeit, in der man versuchte, das Ammoniakausbringen beim Steinkohlendestillationsprozess durch die Anwendung von Wasserdampf und Wasserstoff zu erhöhen, schlugen verschiedene Forscher noch einen anderen Weg ein, der zu demselben Ziele führen sollte. Es war schon lange bekannt, dass viele organische Stickstoffverbindungen beim Erhitzen mit starken, anorganischen Basen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben, und Dumas[39]) schrieb im Jahre 1831 an Gay-Lussac, dass er dieses Verhalten stickstoffhaltiger Körper zur Bestimmung des Stickstoffs in einigen Fällen mit Erfolg benützt habe. Er setzte seine Versuche aber nicht fort, und so kam es, dass Varrentrapp und Will[40]) ihn überholten, indem sie 1841 der Oeffentlichkeit eine vollständig ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen übergaben, die auf eben dieser Behandlung derselben mit anorganischen Basen, speziell mit Natronkalk, begründet war. Sie gelangte sehr schnell in Aufnahme und erfreute sich bald grosser Beliebtheit; noch heute wird sie in vielen Fällen gern zur Stickstoffbestimmung benützt und ist jedem Chemiker geläufig. Bis Kjehldal 1883 mit seiner eleganten Methode zum gleichen Zweck hervortrat, war sie die einzige, welche zur Ermittelung des Stickstoffgehaltes der Steinkohlen angewendet werden konnte.

Als nun im Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts die Konjunktur für Ammoniakprodukte so überaus günstig wurde, lag es nahe, den der Will-Varrentrappschen Methode zu Grunde liegenden Gedanken auch auf den Grossbetrieb auszudehnen zum Zwecke der Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der Leuchtgas- und Kokebereitung aus Steinkohlen.

Das erste hierfür in Vorschlag gebrachte Verfahren L. Playfairs, E.P. Nr. 3977 vom Jahre 1882, war demzufolge auch direkt dieser Methode nachgebildet und bestand darin, Steinkohle nach Zumischung eines gewissen Prozentsatzes an Natronkalk zu verkoken.

In der Erkenntnis, dass Natronkalk für die Verwendung im grossen doch zu kostspielig sei, ersetzte darauf W. J. Cooper denselben nach seinem E.P. Nr. 5713 vom gleichen Jahre durch Kalkhydrat und schrieb vor, der Kohle vor der Destillation 2 ½ % ihres Gewichtes an zu Pulver gelöschtem Aetzkalk zuzusetzen. Versuche im Laboratorium hatten ihm das Dreifache der gewohnten Ammoniak-

ausbeute ergeben und des weiteren gezeigt, dass infolge einer willkommenen Nebenreaktion ein grosser Teil des unter gewöhnlichen Umständen in das Gas übergehenden Schwefels durch den Kalk in der Koke zurückgehalten wurde.

Der letztere Punkt bot übrigens schon damals nichts Neues mehr, da im Jahre 1806 Francis Heard[41]) ein englisches Patent auf ein Verfahren erteilt worden war, nach welchem man der Kohle vor ihrer Vergasung Kalk u. dergl. zusetzte, um den Schwefel in der Koke zurückzuhalten.

Dank diesen Aussichten auf Entlastung der Schwefelreinigungsanlagen fand Coopers Prozess schon im Oktober 1883 in der Praxis Anwendung und zwar auf den Tunbridge Wells Gaswerken[42]), die jährlich 10 550 Tonnen Steinkohlen entgasten. R. P. Spice[43]) berichtete über diese von Dougall im grossen ausgeführten Versuche und konstatierte, dass neben der angestrebten Entlastung der Reinigung ein Steigen der Ammoniakausbeute um 30 % erzielt wurde. Dies erregte natürlich unter den Gasfachleuten allgemeines Aufsehen und sogleich machte sich eine Anzahl Forscher daran, Coopers Versuche nachzuprüfen.

Ueber die Resultate dieser Untersuchungen sprach dann Wanklyn[44]) in einem Vortrage vor der Society of arts, konnte aber zu keinen definitiven Schlüssen kommen, da die Ergebnisse sich teilweise widersprachen. Während Trewby, Wilton, Eastwood u. a. eine Vermehrung des Ammoniaks durch den Kalkzusatz erzielten, konnte man in Vauxhall und Liverpool keinen Erfolg verzeichnen. Andererseits fand Walton Clark[45]) wieder eine Zunahme der Ammoniakausbeute um 39,8 %.

Auch in Deutschland wandte man sich dem Studium dieses Prozesses zu und wir verdanken Knublauch[46]) die erste eingehende Untersuchung hierüber. Er arbeitete mit wechselnden Kalkmengen und stellte eine Vermehrung des Ammoniaks um 21,3 bis 40,9 % seiner Gesamtmenge fest, doch berücksichtigte er auch den Einfluss des Kalks auf die übrigen Produkte der Destillation und kam bei einem Prozentsatz von 2½ Kalk zu Resultaten, aus denen er folgende Schlüsse zog:

1. Die Gasausbeute wird um 5 % erhöht bei einer Erniedrigung der Leuchtkraft des Gases um mehr als 5 %.

2. Die Kokeausbeute steigt um 1¾ % an Kohlenstoff, ihr Schwefelgehalt nimmt um 0,2 % zu.

3. Das Ausbringen an Teer fällt um 10 % und seine Qualität ist eine geringere.

4. Die Ammoniakausbeute steigt um 20 %.

5. Der Schwefelwasserstoff verringert sich um 1,4 pro 1000 Kohle.

6. Das Kohlendioxyd steigt um 10 %.

7. Das Auftreten von Cyanwasserstoff wird etwas geringer werden, ohne aber die Ferrocyanausbeute zu beeinflussen. Das Ferrocyan wird sich indirekt vermindern, proportional dem niedrigeren Schwefelwasserstoffgehalte des Gases vor der Trockenreinigung, falls die bisher gemachten Erfahrungen nicht trügen. Doch liegen Resultate in dieser Hinsicht nicht vor.

Weitere sehr eingehende Untersuchungen über diesen Gegenstand machte E. Schilling[47]), die besonders deshalb Interesse haben, weil verschiedene Kohlenarten zur Verwendung gelangten. Sie ergaben, dass der Charakter der Kohle von sehr wesentlichem Einfluss auf den Erfolg des Kalkens hinsichtlich der Ammoniakausbeute war, so dass die Vermehrung der letzteren in einem Falle 84,4 % betrug, während in einem anderen Falle gar eine Verminderung eintrat. Stets wurde aber eine bedeutende Herabsetzung der Leuchtkraft des Gases und eine Zunahme des Schwefelgehalts der Koke festgestellt.

Anlässlich der Errichtung von Semet-Solvay-Kokeöfen in Reynoldsville, N.Y., wurde dann der Kalkzusatz noch einmal von J. Pennock[48]) auf Grund von Laboratoriumsversuchen empfohlen. Amerikanische Kohlen hatten demselben folgende Zahlen ergeben:

Stickstoffgehalt der Kohle in %	Ammoniakausbruch in % des Gesamtstickstoffs	
	ohne Kalk	mit Kalk
1,96	10,6	19,0
1,62	12,0	21,0
1,30	21,0	30,0
1,31	16,0	29,0
1,96	14,0	17,0
1,85	20,5	22,0

Trotz dieser teilweise so günstigen Resultate ist eine weitere Einführung des Cooperverfahrens doch unterblieben. Es konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden, dass bei allen Kohlen und unter allen Umständen das Kalken eine Vermehrung der Ammoniakausbeute hervorrief, wogegen stets eine zum Teil bedeutende Verschlechterung des Gases in Bezug auf die Leuchtkraft eintrat. Die günstige Wirkung hinsichtlich der Entlastung der Trockenreinigung wurde aber paralysiert durch das Steigen des Schwefel- und Aschegehaltes der Koke. Für Destillationskokereien, deren Hauptprodukt die Koke ist, kam der letztere Vorteil überhaupt nicht in Frage, da dieselben in den

weitaus meisten Fällen ohne jede Trockenreinigung arbeiten, vielmehr wurde er zu einem grossen Nachteil, weil eine Erhöhung des Schwefelgehalts der Koke, die vorwiegend metallurgischen Zwecken dienen soll, deren Absatz ganz bedeutend erschwerte.

Nicht alles Ammoniak, das bei der Destillation der Steinkohle entsteht, tritt als solches in den Produkten derselben auf oder zerfällt an den glühenden Retortenwänden in seine Elemente. Eine gewisse Menge reagiert mit den hocherhitzten kohlenstoffreichen Schichten in der Weise, dass unter Wasserstoffabspaltung und Kohlenstoffaufnahme Cyanwasserstoff resp. Cyanammonium gebildet wird, und wir finden diesen Körper daher stets in den Destillationsprodukten der Steinkohle.

Jedoch ist nicht alles Cyan auf diesem Wege entstanden, sondern ein wenn auch nur geringer Bruchteil verdankt seine Existenz der Zersetzung primär entstandener Amine, worauf u. a. von Wurtz hingewiesen wurde. Dieser Betrag ist aber so gering, dass er ausser Betracht bleiben kann. Ferner kann man annehmen, dass auch der elementar im Gase vorhandene Stickstoff beim Hinstreichen über die Kokeschicht cyanbildend wirkt, und endlich entstehen schon durch primäre Zersetzung der stickstoffhaltigen Kohlesubstanz gewisse Mengen Cyanwasserstoff, deren Betrag von Kohle zu Kohle zu wechseln und manchmal nicht unbedeutend zu sein scheint.

Als Hauptursachen für das Auftreten der Cyanverbindungen wird man die Einwirkung des elementaren Stickstoffs und vornehmlich die des Ammoniaks auf glühende Koke annehmen müssen. Daher ist es wohl angebracht, zuvor einen Blick auf die Bedingungen zu werfen, welche die Bildung von Cyanwasserstoff aus elementarem Stickstoff resp. aus Ammoniak und Kohlenstoff begünstigen bezw. erschweren, ehe man auf die thatsächlichen Verhältnisse eingeht, die hinsichtlich des quantitativen Vorkommens desselben bei der Destillation der Steinkohle herrschen.

Angeregt durch die von Clark, Zincken und Bromeis, Redtenbacher u. a. häufig gemachte Beobachtung, dass beim Betriebe von Hochöfen Cyanmetalle, besonders Cyanalkalien in oft nicht unerheblichen Mengen auftraten, wandte sich das Interesse der Chemiker schon bald nach Entdeckung des Cyans und Aufklärung seiner Konstitution dem Studium der Synthese desselben aus seinen Elementen und aus einfachen Stickstoffverbindungen zu, so dass die Untersuchungen über diesen Gegenstand bis in die ersten Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückreichen. Fownes zeigte, dass beim Ueberleiten von

Stickstoff über ein hocherhitztes Gemenge von Zuckerkohle und Alkali Cyanalkalien gebildet wurden, und Erdmann und Marchand erhielten bei der Nachprüfung dieses Verfahrens ebenfalls ein positives, wenn auch bei weitem nicht so günstiges Resultat. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde nach Wyatt[49]) zur Ausbeutung dieses Prozesses im grossen von Possoz und Boissier in Grenelle bei Paris eine Fabrik gegründet, in welcher man mit Pottasche getränkte Holzkohle bei Weissglut mit Rauchgasen behandelte. Eine zweite Fabrik wurde in Newcastle on Tyne errichtet. Beide gingen jedoch bald ein, da das Verfahren zu unrentabel war. 1862 versuchten dann Marguerite und Sourdeval diesen Prozess zu verbessern, indem sie statt Pottasche Aetzbaryt anwandten, und ein ähnliches Verfahren wurde Mond[50]) 1882 patentiert, doch waren auch diese ohne grössere Bedeutung. Neuerdings ist von B. Fogarty[49]) vorgeschlagen worden, den Kohlenstoff in statu nascendi wirken zu lassen. Er will dies erreichen, indem er ein Gemisch von Generatorgas und Oelgas in eine glühende Retorte bei 1280° C. eintreten lässt, von deren Decke staubförmiger Kalk herabrieselt, und mit diesem Verfahren sollen nach Wyatt gute Resultate erzielt worden sein.

Während man so die Synthese der Cyanverbindungen aus den Elementen im grossen ausführte, wenn auch bisher ohne nennenswerten Erfolg, waren eingehende Untersuchungen über die einschlägigen Verhältnisse recht spärlich angestellt worden und erst in neuer Zeit hat man denselben etwas mehr Aufmerksamkeit zugewandt. Von den hierher gehörigen Arbeiten sei nur die von Breneman[51]) aus dem Jahre 1889 citiert, welche die Bildung von Cyanwasserstoff und Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft betrifft. Soweit es das Cyan angeht, kommt derselbe auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen:

1. Die zur Cyanbildung notwendige Temperatur liegt nicht unter Rotglut.

2. Die Gegenwart von Sauerstoff wirkt stets nachteilig auf die Cyanbildung.

3. Sehr kleine Mengen Wasserdampf hindern die Cyanbildung nicht, im übrigen wird aber der Prozess durch Wasserdampf sehr ungünstig für das Cyan beeinflusst.

4. Lange währender Kontakt der Reagentien ist weniger notwendig wie möglichst innige Berührung bezw. Mischung.

5. Gegenwart starker Basen fördert die Cyanbildung. Auch Ammoniak kann fördernd wirken, doch sind Alkalien vorzuziehen.

6. Reduzierende Gase begünstigen die Cyanbildung, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf wirken nur nachteilig darauf. Kohlenwasserstoffdämpfe befördern die Cyanbildung auch ohne Gegenwart von Alkalien resp. Basen.

Weit mehr hat man sich mit der Ueberführung des Ammoniaks in Cyan befasst und heute existieren sehr viele Patente, die diesen Gegenstand betreffen. Auch wissenschaftliche Untersuchungen hierüber sind reichlicher vorhanden, doch dürfte hier die Anführung einer einzigen genügen; es sei zu diesem Zwecke die Arbeit Bergmanns[52]) aus dem Jahre 1896 gewählt, die das Thema recht erschöpfend behandelt.

Bergmann fusste bei seinen Versuchen auf unveröffentlichten Untersuchungen Buebs, welcher bei Anwendung reinen Ammoniaks und von Holzkohle bei 800° C. eine Umsetzung von 4 % des ersteren zu Cyanwasserstoff und bei 1000° C. eine solche von 24 % erzielt hatte. Wurde das Ammoniak mit Leuchtgas gemischt, so stieg die Umsetzung bis zu 60 %. Unter Berücksichtigung dieser Resultate wandte Bergmann von vornherein ein mit anderen Gasen verdünntes Ammoniak an. Seine Versuchsergebnisse waren folgende.

1. Leuchtgas mit 8 bis 14 % Ammoniak zeigte bei wachsender Geschwindigkeit des Gasstromes eine Abnahme der Cyanbildung bei ca. 1100° C. Ueber 1100° C. war die Cyanbildung stärker wie bei niedrigerer Temperatur.

2. Ein Gemisch von Leuchtgas und Pentan mit 13 bis 22 % Ammoniak ergab bei 1045 bis 1130° C. um so weniger Cyanwasserstoff, je höher der Pentangehalt war. Der Grund hierfür scheint in der durch die Spaltung des Pentans hervorgerufenen Verdünnung des Gases zu liegen (?); der aus dem Pentan abgeschiedene, in statu nascendi auftretende Kohlenstoff scheint wirkungslos zu sein.

3. Bei der Einwirkung von Gemischen von Kohlenoxyd, Generatorgas, Wasserstoff und Stickstoff mit 5 bis 46 % Ammoniak auf Holzkohle bei 1100 bis 1160° C. zeigten sich im allgemeinen ähnliche Verhältnisse wie bei ammoniakhaltigem Leuchtgas. Die Zersetzung von gebildetem Cyanwasserstoff und Ammoniak war aber besonders bei ammoniakreichen Gemischen viel beträchtlicher.

4. Ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Stickstoff und 7 bis 33 % Ammoniak ergab bei Temperaturen von 950 bis 1020° C. wie bei den früheren Versuchen ein Steigen der Cyanausbeute mit steigender Verdünnung des Ammoniaks.

Auch ohne Anwendung von Holzkohle resultierte aus ammoniak-

haltigem Generatorgas bei 1100° C. eine Cyanbildung entsprechend 0,4 bis 0,6 % des angewandten Ammoniaks.

Die Bedingungen für den günstigen Verlauf der Cyanbildung stimmen, wie zu erwarten war, für beide Arten der Gewinnung, aus Stickstoff sowohl wie auch aus Ammoniak, überein. Fördernd wirken also: Möglichst hohe Temperatur der kohlenstoffreichen Schicht, Anwesenheit reduzierender Gase eventuell auch kohlenstoffreicher Gase und Dämpfe, Anwesenheit von Basen, wogegen als schädlich die Anwesenheit von Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf zu betrachten ist. Ob Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd den Prozess beeinflussen, ist zur Zeit noch ebenso unbekannt wie die Einwirkung der Gasdruckverhältnisse.

Wenden wir diese durch Laboratoriumsversuche gewonnenen Sätze auf die Praxis der Kohlendestillation an, so dürfen wir erwarten, dass bei der Leuchtgasfabrikation mehr Cyanwasserstoff entsteht als bei der Destillationskokerei und zwar aus folgenden Gründen:

In der Leuchtgasindustrie gelangt eine stückreiche Kohle zur Vergasung, die höchstens 2 % Feuchtigkeit enthält. Infolgedessen wird das erzielte Rohgas nur relativ geringe Mengen Wasserdampf führen. Nehmen wir z. B. eine Kohle an, die pro 100 kg 30 cbm Gas und 10 kg Gaswasser liefert, so ist das Rohgas, abgesehen von den Teerdämpfen, zusammengesetzt aus 30 cbm Gas und rund 16 cbm Wasserdampf, das Gemisch enthält demgemäss 34,8 % Wasserdampf. Zur Verkokung benützt man dagegen eine Kohle, die durchschnittlich 12 % Wasser enthält, also 10 % mehr als die für das Beispiel gewählte Gaskohle. Würde diese Gaskohle im Kokeofen destilliert, so erhielte man dementsprechend neben 27 cbm Gas 20 kg Gaswasser, die rund 32 cbm Wasserdampf ergeben. Die Zusammensetzung des Rohgases ist hier also: 27 cbm Gas + 32 cbm Wasserdampf; der Wasserdampfgehalt beträgt also 54,2 % des Gemisches.

In Wirklichkeit verändert sich das Bild aber noch dadurch, dass, wie schon dargethan wurde, in die Kokekammer stets Rauchgase in nicht unbeträchtlicher Menge hineindiffundieren. Tritt hierdurch auch eine Verringerung des prozentualen Wasserdampfgehaltes ein (derselbe sinkt auf ca. 50 %), so ist einerseits diese nur unwesentlich, andererseits gelangt mit den Rauchgasen Kohlendioxyd in das Rohgas und dieses wirkt ja ebenfalls nachteilig auf die Cyanbildung. Vielleicht macht sich des weiteren noch der höhere Ammoniakgehalt der Kokeofengase geltend, da Bergmann konstatieren konnte, dass mit steigendem Ammoniakgehalt die Cyanbildung zurückgehe. Doch dieser Unter-

schied kann nicht gross sein, weil Wasserdampf und Rauchgase das Kokeofengas stark verdünnen.

In der Praxis finden wir das Vorstehende nun durchweg bestätigt. So fand Leybold[53]) im Hamburger Leuchtgas pro 100 cbm 187,1 bis 255 g HCN vor den Waschern, und Drehschmidt[54]) erhielt aus Berliner Gas, das an gleicher Stelle dem Betrieb entnommen war, 176 bis 187 g HCN. Im Karlsruher Leuchtgas wurden von Nauss[55]) bis zu 212 g pro 100 cbm gefunden. Bei diesen Zahlen ist aber zu berücksichtigen, dass in der Hydraulik, den Kühlern und den Teerscheidern schon gewisse Mengen Cyanwasserstoff entfernt werden, so dass sich der Gesamtcyangehalt wohl höher stellen dürfte, und dies wird durch Drehschmidts Untersuchung bestätigt, der vor den Kondensatoren 19 g HCN mehr pro 100 cbm Gas konstatierte, wie nach denselben. Wesentlich höhere Zahlen gibt übrigens Feld[56]) an für den Cyangehalt des Gases hinter den Teerscheidern; 100 cbm Gas enthielten nach ihm

in einem deutschen Gaswerk . . .	220—340 g HCN
„ „ englischen Gaswerk . . .	235 „ „
„ „ französischen Gaswerk . .	226 „ „
im Mittel	255 „ „

Durchschnittlich darf man 200 bis 250 g Cyanwasserstoff in 100 cbm Rohgas aus Leuchtgasfabriken annehmen.

Wesentlich geringer ist die Cyanbildung bei Kokeofengasen. Analysen, die teils vom Verf. angestellt, teils demselben von befreundeter Seite mitgeteilt wurden, ergaben maximal 150 g Cyanwasserstoff in 100 cbm Kokeofengas und vielfach war der Betrag weit niedriger. Ferner wird von Bueb[57]) in einer Polemik gegen Feld ausdrücklich betont, dass sehr viele von ihm ausgeführte Untersuchungen stets einen Cyangehalt der Kokeofengase ergeben hätten, der um ein bedeutendes geringer gewesen sei als der im Gase der Leuchtgasfabriken.

Nimmt man an, der gesamte Cyanwasserstoff sei aus Ammoniak entstanden und rechnet denselben auf letzteres um, so findet man im Leuchtgasbetrieb eine Umsetzung von 10 bis 25 % des Ammoniaks in Cyan. Bei der Destillationskokerei stellt sich dieser Betrag auf nur 6 bis 10 %. Auf den Umfang, welchen die Cyanbildung annimmt, scheint übrigens die Zusammensetzung der vergasten Kohle von wesentlichem Einfluss zu sein. Verf. konnte wenigstens bei einer Anzahl von Versuchen beobachten, dass mit steigender Gasausbeute die Cyanbildung stieg. Eine Abnahme derselben fand statt bei steigender Ammoniakbildung und bei steigendem Sauerstoffgehalt der Kohle.

Sämtliche Erscheinungen bieten auch nichts Ueberraschendes, sondern bestätigen nur die oben aufgestellten Sätze. Eine Einheitlichkeit konnte aber nicht festgestellt werden und mehrfach kamen Ausnahmen vor, so dass sich keine giltigen Regeln über den Einfluss der Elementarzusammensetzung und des Charakters der Kohle auf ihr Cyanwasserstoffausbringen aufstellen lassen.

Versuche, die Cyanwasserstoffausbeute bei der Destillation der Steinkohlen zu erhöhen, sind scheinbar bis heute noch nicht gemacht worden. Dieselben würden wohl kaum erfolgbringend sein, da die übrigen Produkte des Betriebes, vornehmlich die Ammoniakgewinnung, sehr leiden würden. Bei der Kokerei würde sich ja eine Erhöhung erreichen lassen durch Verminderung des Wassergehaltes der Kokekohlen, doch wird sich hierzu wohl niemand entschliessen wollen, da der Wassergehalt nur mit grossen Kosten weiter heruntergesetzt werden kann und ausserdem die Qualität der Koke aus trockenen Kohlen im allgemeinen eine minderwertige ist.

Nachdem wir nun das Vorkommen des Ammoniaks und Cyans bei der Destillation der Steinkohle besprochen haben, bleiben noch die komplizierteren, organischen Stickstoffverbindungen übrig. Doch kann davon abgesehen werden, näher auf diese einzugehen; sie haben bis jetzt keine grössere praktische Bedeutung erlangt, so dass man vielfach auf ihre Gewinnung selbst in den Teerdestillationen überhaupt verzichtet.

Das Ammoniak.

In den Anfängen der Leuchtgasindustrie konnte von einer Gewinnung des Ammoniaks noch keine Rede sein, obgleich Watson[58]), Stauff[59]), Dundonald[60]) u. a. schon Ende des 18. Jahrhunderts auf das Auftreten desselben bei der Steinkohlendestillation hingewiesen hatten. Die Einführung des Gases als Beleuchtungsmittel stiess auf viel zu viel Schwierigkeiten, als dass man schon an die Verwertung seiner Nebenprodukte hätte denken können. Murdoch[61]), der geniale Erfinder der Gasbeleuchtung, erwähnt das Ammoniak gar nicht, Winzer[62]) weist nur auf die Möglichkeit seiner Gewinnung hin und sowohl Accum[63]) wie Peckston berichten nebenbei, dass gelegentlich Ammoniak in Form von Salmiak bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen werde. In den weitaus meisten Fällen bekümmerte man sich nicht um dasselbe, es blieb grösstenteils im Gas und machte sich durch Korrosionen an Gasmessern etc. unliebsam bemerklich.

Erst um die 40er Jahre des vorigen Jahrhunderts begann man sich ernstlich mit der Gewinnung des Ammoniaks zu beschäftigen. Wilson, Kuhlmann[64]) u. a. machten Düngungsversuche mit Gaswasser, Ammoniumsulfat etc., und diese sowohl wie vornehmlich Liebigs bahnbrechende Arbeiten über Agrikulturchemie und Pflanzenernährung gaben den Anstoss zur Vergrösserung der Ammoniakproduktion bei der Leuchtgasbereitung, soweit man überhaupt von ersterer zu der Zeit reden konnte.

Da man bis dahin das Gaswasser als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Ammoniaksalze benützt hatte, so hätte man erwarten können, dass zur Gewinnung des im Gase enthaltenen Ammoniaks ebenfalls die absorbierende Wirkung des Wassers verwendet worden wäre. Dies trifft aber nicht zu, weil die Konstruktion der zur Behandlung des Gases benützten Apparate noch nicht den Grad der Vollkommenheit erreicht hatte, welcher es ermöglichte, bei einer einigermassen vollständigen Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase auch reiche, verarbeitungsfähige Wässer zu gewinnen.

Viel mehr Erfolg versprach damals die Ausbeutung der basischen Eigenschaften des Ammoniaks, und dementsprechend schlug Croll[65]) nach seinem Brevet vom 29. Juli 1840 als Erster vor, das Gas mit Salzsäure, Schwefelsäure, Lösungen von Eisenchlorür, Eisensulfat, Mangansalzen o. dergl. zu waschen und auf diese Weise Chlorammonium resp. Ammoniumsulfat zu gewinnen.

Dasselbe Verfahren bildete auch den Gegenstand eines Brevets, das Mallet[66]) am 14. August 1840 erteilt wurde, doch gab dieser ausserdem noch einen Apparat zur Ausführung seiner Methode an. Es gelang ihm, dieselbe mit gutem Erfolg in die Praxis einzuführen, worüber uns Payen ausführlich berichtet hat.

Welche Bedeutung dem Verfahren damals beigemessen wurde, geht daraus hervor, dass die Academie des sciences[66]) am 16. Dezember 1850 Mallet einen Preis von 500 Francs für seine Erfindung aus der Fondation Monthiau bewilligte.

Die Anwendung verdünnter Säuren und Salzlösungen zur Gewinnung des Ammoniaks war im Laufe der Zeit noch vielfach der Gegenstand französischer und englischer Patente, die jedoch meistens nur Auszüge des Crollschen Brevets oder geringfügige Abänderungen desselben darstellen und füglich übergangen werden können.

Eingang in die Praxis fanden von diesen Verfahren vornehmlich die Waschung mit verdünnter Schwefelsäure, Eisenvitriollösung und Manganchlorürlösung und sei hinsichtlich dieser auf den Bericht des

Committee of the Metropolitan Association of Medical Officers of health[67]) über die im Herbst 1856 und Frühjahr 1857 erfolgte Inspizierung der Londoner Gaswerke sowie auf die 1864 erschienene Arbeit Les usines à gaz de Londres[68]) verwiesen.

Aus den Leuchtgasfabriken wurden diese Verfahren aber bald durch zweckmässigere Methoden völlig verdrängt; in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts versuchten dann Scholz und Thieme[69]), Neumayer[70]) u. a., sie zur Gewinnung des Ammoniaks bei der Destillationskokerei zu benützen, doch, wie es scheint, ohne nennenswerten Erfolg.

Heute sind die Verfahren, welche die Ammoniakgewinnung mit Eisensalz- und ähnlichen Lösungen zum Gegenstand haben, wohl gänzlich von der Bildfläche verschwunden, die Anwendung verdünnter Schwefelsäure hat sich jedoch noch erhalten und wird mit Vorliebe geübt zur Absorption des Ammoniaks aus den Gasen des Mondprozesses u. dergl., sowie denjenigen der schottischen Schieferschwelereien.

Bei der Ausführung dieser Methode lässt man die betreffenden Gase heiss, wie sie die Retorten oder Generatoren verlassen, von unten in ausgebleite Glovertürme, welche mit säurefesten Steinen gitterartig ausgesetzt sind, eintreten und darin emporsteigen; auf ihrem Wege begegnen sie verdünnter Schwefelsäure von 2 bis 4% H_2SO_4, die an den Steinen in grosser Oberfläche herunterrieselt, geben an diese ihr Ammoniak ab und verlassen die Türme am oberen Ende. Die Säurelösung erwärmt sich an den heissen Gasen bis auf 90° C. und darüber und verliert ihre Acidität mehr und mehr unter Ammoniumsulfatbildung. Hat sie den Turm verlassen, so versetzt man sie mit weiteren Säuremengen, pumpt sie mit geeigneten Vorrichtungen wieder hoch und verwendet sie von neuem zur Berieselung. Dies Verfahren wird wiederholt, bis aus der heissen Lösung beinahe Ammoniumsulfat auskrystallisiert, was bei 30 bis 32° Bé eintritt. Nun ändert man den Prozess, indem man stets einen Teil der den Gloverturm verlassenden Lösung abkühlt, das ausfallende Ammoniumsulfat entfernt und die Mutterlauge nach Zusatz einer aliquoten Menge frischer Säure in den Betrieb zurückkehren lässt. Auf diese Weise erzielt man eine kontinuierliche Ammoniaksalzgewinnung, die im Betriebe ganz ausgezeichnete Resultate geben soll.

Die Verfahren, wie sie 1840 von Croll und Mallet vorgeschlagen wurden, stiessen bei ihrer Einführung in die Praxis auf grosse Schwierigkeiten. Da die heute üblichen, mit nur geringem Gasdruckverlust

arbeitenden Absorptionsapparate, die Skrubber, obgleich nicht mehr ganz unbekannt, doch in der Gasindustrie damals noch keine Anwendung gefunden hatten, so musste man sich zur Ausführung der Prozesse Wascher bedienen, welche infolge der vielen vom Gase zu überwindenden Tauchungen einen hohen Gasdruck notwendig machten.

Die Exhaustoren befanden sich im ersten Versuchsstadium und waren nur sehr spärlich in Betrieb, so dass man gezwungen war, schon in der Retorte den verlangten hohen Gasdruck zu erzeugen. Die Folge davon war eine weitgehende Zersetzung der lichtgebenden Kohlenwasserstoffe und daher eine bedeutende Verschlechterung des Gases.

Diese zu vermeiden, schlug man nun denselben Weg ein, den man schon zum gleichen Zweck mit Erfolg bei der Kalkreinigung betreten hatte, und wandte die Absorptionsmittel, nachdem man sie in feste Form gebracht hatte, in Kalktrockenreinigern auf Horden ausgebreitet an.

Anfangs benützte man mit grosser Vorliebe Gips nach den Vorschlägen von Hutchinson[71]) und Thompson[72]) zur Gewinnung des Ammoniaks als Ammoniumsulfat, und dies Verfahren wurde besonders von Darcet[73]) und Cavaillon[74]) (der auch ein Brevet darauf erhielt) ausgebildet.

Um 1845 entdeckte Evans[75]) die Regenerationsfähigkeit des ausgebrauchten Gaskalks durch Luft und fand bei seinen Versuchen, dass der regenerierte Gaskalk besonders aufnahmefähig für Ammoniak sei, da sich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft viel Calciumhyposulfit bilde. Er führte ein hierauf basiertes Verfahren in den Betrieb auf dem Gaswerk zu Westminster ein; Palmer[76]) entnahm dann 3 Jahre später ein englisches Patent auf dasselbe.

Während diese Prozesse aber nur selten über das Versuchsstadium herauskamen, erhielt die Absorption des Ammoniaks mit festen Massen ihre eigentliche Ausbildung erst durch Richard Laming, einen Ammoniaksalzfabrikanten, der sich durch die Einführung der Eisenreinigung in die Gasfabrikation sehr um letztere verdient gemacht hat. Dieser[77]) verwandte Lösungen von Chlorcalcium, Eisensalzen, Mangansalzen etc., die er durch Sägemehl und ähnliche Materialien aufsaugen liess, mit Kalk gemischt, zur gleichzeitigen Absorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff benützte. Die ausgebrauchten Massen wurden durch Regeneration an der Luft wieder aufnahmefähig für Schwefelwasserstoff gemacht und durch Extrahieren mit Wasser das Ammoniumsulfat aus ihnen gewonnen.

Laming liess sein Verfahren durch eine Reihe englischer Patente, aus den Jahren 1846 bis 1850 datiert, schützen, doch wurde ihm die Priorität seiner Erfindung durch Frank Clark Hills[78]) energisch bestritten. Obgleich der daraus entstehende, langwierige Patentprozess durch den Juryausspruch[79]) vom 14. August 1858 zu des letzteren Gunsten ausfiel, wird doch allgemein Laming als der eigentliche Erfinder angesehen. Sein Verfahren erfreute sich bald grosser Beliebtheit und erlangte eine ausgedehnte Verbreitung in der Gasfabrikation. Erst im Laufe der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts begann dasselbe mehr in den Hintergrund zu treten, als man in den natürlich vorkommenden Raseneisenerzen billigere und bequemere Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff erkannte und es vorzog, die Entfernung des letzteren aus dem Gas von der Ammoniakgewinnung wieder zu trennen.

Viele ähnliche Verfahren sind noch zur Absorption des Ammoniaks angegeben worden, so die Anwendung saurer Sulfate oder Sulfite[80]), Bleisalze[81]), Chlorkalk[82]), mit Säuren befeuchtete Infusorienerde[83]) u. dergl., doch bieten sie nichts Neues und fanden auch keine oder nur beschränkte Anwendung in der Praxis.

Nur eines derselben möge noch gedacht werden, da man sich lange Zeit eingehend damit beschäftigte und grosse Hoffnungen darauf setzte. Es ist dies das Verfahren von Bolton und Wanklyn, D.R.P. 16788 vom Jahre 1882, nach welchem das Ammoniak des Gases von Calciumsuperphosphat in Trockenreinigern absorbiert werden soll. Die ausgebrauchte Masse stellt einen Stickstoff- uud Phosphordünger dar und ist ohne weiteres verkaufsfähig.

Bunte[84]) machte kurz nach dem Bekanntwerden der neuen Methode eingehende Versuche damit auf der Münchener Gasanstalt und gelangte zu sehr günstigen Ergebnissen. Später wies aber Baumert[85]) nach, dass unter dem Einflusse des Ammoniaks die Menge der löslichen Phosphorsäure des Superphosphats durch Bildung sogenannter präcipitierter Phosphorsäure oft erheblich zurückgehe, was einen grossen Nachteil des Verfahrens darstelle. Er konstatierte z. B. in einem Falle eine Verminderung derselben um ca. 46%; doch konnte Bunte[86]) hierzu mitteilen, dass nach Versuchen, die auf Veranlassung der landwirtschaftlichen Behörden Preussens angestellt worden waren, der Düngewert der präcipitierten Phosphorsäure dem der löslichen durchaus gleichwertig sei. Er empfahl das Verfahren sehr, da es eine grosse Vereinfachung des Betriebes bedeute.

In München bewährte es sich jedenfalls, wenigstens berichtet

uns Ries[87]) 1887 darüber, dass sich keine Betriebsstörungen bei seiner Anwendung gezeigt hätten und man ein Superphosphat mit 7 bis 8% Stickstoff darstelle. Auch in Nürnberg, Salzburg[88]) und anderen Städten kam es in Aufnahme und gab gute Resultate, wenn das Gas vor Eintritt in die Absorptionskästen völlig teerfrei war. Seiner Einführung war aber ausser der Verminderung der löslichen Phosphorsäure des Superphosphats auch noch das stete Vorkommen von Rhodanverbindungen in der ausgebrauchten Masse sehr hinderlich, da man diese als starkes Pflanzengift anzusehen gewohnt ist. Zwar wollen Albert[89]) und Wollny[90]) durch Versuche die völlige Unschädlichkeit des Rhodans für das Pflanzenwachstum nachgewiesen haben, doch scheint dieses trotzdem keinen Glauben zu finden; so teilte 1896 Söhren[91]) mit, dass einem Gutsbesitzer, der mit rhodanhaltigem Ammoniumsulfat gedüngt habe, kein Halm aufgegangen sei.

Nun sind wohl von Sestini und Tunaro[92]) sowie neuerdings von Blochmann[93]) und Hebebrand (D.R.P. Nr. 143219, 1903) Verfahren zur Zerstörung resp. Entfernung der Rhodanverbindungen in Kunstdüngern angegeben worden, doch bedeutet deren Anwendung eine Komplikation der an sich einfachen Methode, welche geeignet ist, ihren Wert illusorisch zu machen; daher hat man Bolton und Wanklyns Verfahren wieder verlassen und durch Methoden ersetzt, die einwandfreie Ammoniakprodukte ergeben.

Schliesslich möge noch erwähnt werden, dass es auch nicht an Versuchen gefehlt hat, das Schwefeldioxyd zur Gewinnung des Ammoniaks zu verwerten. Schon Laming hatte in seinem E.P. vom 29. Mai 1852 darauf hingewiesen und Mariotte[94]) bildete dies Verfahren später dahin aus, dass er Gaswasser in einem Kokeskrubber mit Kiesröstgasen behandelte, bis Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd völlig verjagt waren, die resultierende Lösung von Ammoniumbisulfit diente darauf wieder zum Waschen des Gases. Man verwandte die Flüssigkeit so lange, bis sie konzentriert genug war, um das Eindampfen zu lohnen.

Nach dem E.P. Nr. 4758 (1882) von J. u. J. Addie benützt man Schwefeldioxyd zur Gewinnung des Ammoniaks aus Gichtgasen der Steinkohlenhochöfen, indem man die heissen Gase mit demselben beladt und sie darauf mit Wasser wäscht. In der Hütte zu Coatbridge soll nach Lunge[95]) dieses Verfahren in Betrieb sein und sehr gute Resultate geben.

1889 ist dann die Anwendung des Schwefeldioxyds zur Gewinnung des Ammoniaks aus Leuchtgas nochmals empfohlen worden

von Estcourt, Veevers und Schwab, D.R.P. Nr. 45948, doch beabsichtigen dieselben als Hauptzweck die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs nach der Reaktion: $SO_2 + 2\ H_2S = 2\ H_2O + 3\ S$.

Dieser Vorgang geht aber bei weitem nicht so glatt von statten, wie vielfach angenommen wird; es sind zum Zustandekommen der Reaktion eine Anzahl von Bedingungen einzuhalten, welche die Leuchtgasfabrikation unnötig erschweren. Die Anwendung des Schwefeldioxydes scheint auch bislang noch keinen Eingang in den Betrieb der Gaswerke gefunden zu haben.

Alle diejenigen Methoden, welche die Absorption des Ammoniaks mit Hilfe von Säuren, sauren Salzen etc. zum Gegenstand haben, weisen den gemeinsamen Nachteil auf, dass bei ihrer Anwendung das stets im Gase enthaltene Kohlendioxyd wenig oder gar nicht zur Abscheidung gelangt und mit der Gesamtmenge des Schwefelwasserstoffs bis zu den Reinigern mitgeführt wird.

Sind diese, wie es vornehmlich früher üblich war und auch jetzt noch in England anzutreffen ist, mit Kalkhydrat beschickt, so tritt durch reichliche Bildung von Calciumkarbonat ein sehr gesteigerter Verbrauch an Reinigungsmaterial ein. Immerhin wird das Gas, wenn auch mit grossen Kosten, von Kohlendioxyd befreit. Dies ist dagegen nicht der Fall, sofern Eisenerze zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs benützt werden; dann bleibt die Gesamtmenge des Kohlendioxyds im Gas und verschlechtert dasselbe durch bedeutende Herabsetzung seiner Leuchtkraft. Zwar kann man auch dieses durch nachträgliche Behandlung des Gases mit Kalk vermeiden, muss dann aber die Trockenreinigung bedeutend erweitern, so dass der Betrieb immer umfangreicher und komplizierter wird.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat man daher schon früh nach einer zweckmässigeren Gewinnungsmethode für das Ammoniak gesucht und fand eine solche in der Anwendung des Wassers als Waschflüssigkeit, nachdem es gelungen war, geeignete Absorptionsapparate zu konstruieren.

Die Behandlung der Gase mit Wasser hat im Lauf der Jahre eine ganz ausserordentliche Ausbildung erfahren, die sich sowohl auf die Form, in der das Wasser zur Verwendung gelangt, als auch auf die Einrichtung der Apparate bezieht. Das Ziel, welches dieselbe zu erreichen strebte, ist ein doppeltes: einmal soll möglichst alles Ammoniak aus dem Gase entfernt werden und des weiteren will man ein recht hochprozentiges Ammoniakwasser herstellen, da sehr verdünnte Lösungen die Aufarbeitung unwirtschaftlich machen. Damit erzielt

man auch gleichzeitig eine ziemlich weitgehende Abscheidung des Kohlendioxyds und Schwefelwasserstoffs, welche als Ammoniumkarbonat resp. Sulfhydrat vom Wasser aufgenommen werden.

Während wir in den älteren Werken über Gasbereitung etc. stets Klagen darüber finden, dass das Leuchtgas zu viel und die Gaswässer zu wenig Ammoniak enthalten, sind wir heute dank der Bestrebungen so vieler tüchtiger Gasfachmänner im Besitze von Absorptionsapparaten, mit deren Hilfe man dem Gase auf kleinstem Raum das Ammoniak bis auf ganz untergeordnete Spuren entziehen kann, wobei man trotzdem noch reiche, verarbeitungswürdige Gaswässer erhält.

Die sehr zahlreichen, zur Waschung des Gases vorgeschlagenen und in Gebrauch befindlichen Konstruktionen lassen sich nach den ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien in zwei Gruppen ordnen, welche allgemein als Wascher und Skrubber bezeichnet werden. Beiden gemeinsam ist der kontinuierliche Zu- und Abfluss der Waschflüssigkeit, während ihr Unterschied, wie ihn Livesey[96]) sehr treffend definiert, darin besteht, „dass im Wascher das Gas die Waschflüssigkeit durchstreicht und im Skrubber die Flüssigkeit das Gas passiert“ resp. letzteres in Kontakt mit benetzten Oberflächen gebracht wird.

Die ältesten Apparate waren wie schon Cleggs Kalkmilchreiniger nach dem Waschertyp konstruiert und lassen sich am besten mit den in chemischen Laboratorien üblichen Gaswaschflaschen vergleichen. Man verwandte flache, mit Wasserzu- und Abfluss versehene Gefässe, deren Boden bis zu einer bestimmten Höhe stets mit Wasser bedeckt war. Das Gas wurde vermittelst einer unter der Oberfläche des Wassers endigenden Leitung zugeführt, passierte die Flüssigkeit und entwich durch ein in den oberen Teil einmündendes Rohr.

Später versah man die Wascher mit einer horizontal liegenden Scheidewand, in welche sehr viele Tauchröhren einmündeten. Ueber diesem falschen Boden trat das Gas ein, durchstrich, in viele Ströme zerteilt, die Tauchröhren und somit das Wasser und wurde durch eine unter dem Boden angebrachte Leitung abgeführt.

Eine bedeutende Vervollkommnung dieser Apparate wurde dann dadurch erreicht, dass man sie in mehreren übereinanderliegenden Etagen ausführte nach dem Vorbilde der in der Spiritusfabrikation angewandten Rektifikationskolonnen nach Savalle. Man erreichte auf diese Weise eine Waschung nach dem Gegenstromprinzip, indem man das Gas unten, das Wasser oben eintreten liess, so dass das ammoniakärmste Gas stets mit dem ammoniakärmsten Wasser in Berührung kam.

Aus den Gaswerken sind die Wascher heute wohl vollständig verschwunden, doch trifft man sie noch vielfach in Destillationskokereien älterer Systeme. Infolge der vielen in ihnen vorhandenen Tauchungen bedingen sie einen sehr hohen Druck des eintretenden Gases; ferner verstopfen sich die Gasdurchgänge sehr leicht durch Naphtalinabscheidungen aus dem Gas u. dergl., was häufig zu ernsten Betriebsstörungen Anlass gibt und öftere Reinigung notwendig macht.

Diese Nachteile fallen bei Anwendung von Skrubbern fort. In ihrer ursprünglichen Form stellen dieselben hohe Türme von kreisförmigem oder rechteckigem Querschnitt dar, die allseitig geschlossen und mit Kieseln, Koksstücken, Ziegelsteinbrocken und ähnlichem Material gefüllt sind. Das Gas tritt unten ein und begegnet, aufwärts steigend, der über das Füllmaterial herabrieselnden Flüssigkeit, an welche es sein Ammoniak abgibt. Am oberen Ende entweicht das Gas, während das Wasser unten abgeführt wird. Das Gegenstromprinzip ist bei dieser Konstruktion also von vornherein gewahrt worden. Den Hauptnachdruck legte man anfangs auf die Wasserverteilvorrichtungen, die in den verschiedensten Formen von Streudüsen, rotierenden Verteilern u. s. w. ausgeführt wurden; dem Füllmaterial wandte man weniger Aufmerksamkeit zu und suchte die Mängel, welche durch schlechte und ungleichmässige Benetzung desselben entstanden, durch Anwendung sehr hoher Türme auszugleichen, woraus die riesenhaften Mannskrubber und ähnliche Konstruktionen entstanden.

George Livesey[97]) führte dann 1866 die Skrubberfüllung mit regelmässig geordneten Holzleisten ein und zeigte, dass auf die Weise eine weit grössere, wirksame Oberfläche erzielt werde. Im Anschluss daran verwandte man in der Folge auch perforierte Bleche[99]) und Bretterböden[100]) sowie Wellblech[101]) u. dergl., die aber wenig Eingang in die Praxis fanden. Heute stehen hauptsächlich Holzhorden in Gebrauch, in deren Konstruktion ein sehr hoher Grad der Vollkommenheit erreicht ist.

Vorübergehend ist es auch, kurz nach der Erfindung der Dampfstrahlexhaustoren durch Körting[98]), versucht worden, in Verbindung mit diesen das Wasser in Dampfform anzuwenden, um eine möglichst innige Mischung von Gas und Wasser zu erreichen. Man liess das Gas durch einen Dampfstrahlapparat ansaugen und brachte das Gasdampfgemisch in mit Holzwolle gefüllten Kühlern zur Kondensation. Nachteilig wirkte bei diesem Verfahren, dass das Gegenstromprinzip nicht eingehalten werden konnte; demzufolge kam das gewaschene Gas vor seinem Austritt aus dem Kondensator mit starkem Ammoniak-

wasser in Berührung und nahm aus demselben wieder Ammoniak auf, das natürlich verloren ging. Es mag dieses eine der Ursachen gewesen sein, welche der Einführung der Apparate in die Praxis im Wege standen.

Um die grosse Raumbeanspruchung der Skrubber auf ein geringeres Mass zu beschränken, hat man dieselben sowohl in stehender als auch liegender Form verschiedentlich mit beweglich angeordneter Füllung konstruiert und erzielt dadurch, dass dem Gas stets neue, frisch benetzte Oberflächen dargeboten werden.

Die stehenden Typen sind in unter sich kommunizierende Etagen geteilt, welche zur Hälfte mit kontinuierlich zu- und abfliessendem Wasser gefüllt erhalten werden. In den einzelnen Etagen befindet sich das Füllmaterial in Form rotierender Bürstenwalzen[102]), Siebtrommeln[103]) oder in Form auf- und abschwingender Holzstab-[104]) oder Blechpakete[105]), die durch geeignete mechanische Vorrichtungen in Bewegung erhalten werden. Auch kreisende, horizontal liegende Teller[106]), mit Wasser berieselt, sind zum gleichen Zweck empfohlen worden. Am meisten Verwendung haben von diesen Apparaten die Etagenskrubber mit auf- und abschwingenden Blechpaketen gefunden.

Beliebter wie die stehenden Skrubber mit bewegter Füllung sind diejenigen liegender Konstruktion, deren Typus der Standard Washer[107]) ist. Derselbe besteht aus einem liegenden, cylindrischen, in mehrere Abteilungen geteilten Gehäuse, in dessen Mitte eine durch Stopfbüchsen eingedichtete Welle verlagert ist. Auf dieser sind gruppenweise, entsprechend den Abteilungen des Gehäuses, kreisförmige Blechscheiben mit zentralen Ausschnitten befestigt, welche zu 1/3 in Wasser tauchen und sich mit der Welle drehen. Das Gas tritt zentral ein, durchströmt die Bleche der ersten Abteilungen nach ihrer Peripherie hin, wird durch ein Rohr zur nächsten Abteilung geführt, deren Bleche es nach der Mitte zu durchstreicht und so fort. Das Wasser tritt an dem Gasausgang ein und fliesst dem Gasstrom entgegen.

Später hat man statt der Blechscheiben konzentrisch geordnete Blechcylinder[108]) angeordnet und heute benützt man vorwiegend Holzhorden sowie Kugelfüllung[109]). Auch ist versucht worden, Gehäuse und Packung starr miteinander zu verbinden und den Skrubber selbst durch Friktion oder Zahnantrieb[110]) in Bewegung zu setzen. Diese Konstruktion erfordert aber sehr stark gebaute, kostspielige Apparate und der Verschleiss derselben ist ein sehr hoher. Die grösste Verbreitung in der Praxis haben die liegenden Skrubker mit bewegter Holzhordenfüllung gefunden, deren Betriebsresultate ganz ausgezeichnete sind.

Die zur Zeit in Gebrauch befindlichen Skrubberkonstruktionen der verschiedenen Systeme unterscheiden sich in gut geleiteten Betrieben fast gar nicht voneinander in ihrer Wirksamkeit. Der durch sie herbeigeführte Druckverlust des Gases beträgt meist ca. 10 mm Wassersäule, selten darüber. Von dem gesamten, im Gase vorhandenen Ammoniak werden 98 bis 99,5 % [111]) gewonnen und das erzielte Ammoniakwasser enthält bei einem spezifischen Gewicht von ca. 3,5° Bé zumeist 2 bis 3 % NH_3.

Ist es auch gelungen, durch Konstruktion und Benützung geeigneter Absorptionsapparate die Waschung des Gases mit Wasser so weit zu vervollkommnen, dass durch dieselben alle übrigen Methoden der Ammoniakgewinnung aus dem Felde geschlagen werden, so geht man durch ihre Anwendung aber des Vorteils der sauren Verfahren verlustig, in einem Prozesse fertiges, verkaufsfähiges Produkt zu erzeugen. Vielmehr erhält man als Resultat eine dünne, höchstens 3 %ige Ammoniaklösung, die sich weder sofort als Dünger verwenden, noch auch versenden lässt, beides würde zum mindesten sehr unwirtschaftlich sein. Man ist daher gezwungen, dieselbe in besonderen Nebenbetrieben in eine handliche und konzentrierte Form überzuführen.

Zur Erzeugung des Gaswassers wäscht man allgemein das Gas mit den gekühlten, wässerigen Kondensationsprodukten, die in den Vorlagen oder der Hydraulik und in der Kühlanlage abgeschieden werden. Meistens folgt noch eine zweite Waschung des Gases mit reinem Wasser in besonderen Apparaten, doch werden die Ablaufwässer aus dieser Operation nicht mit dem fertigen Gaswasser vereinigt, sondern fliessen zu dem schwachen Ammoniakwasser der Hydraulik, um mit diesem zur ersten Waschung des Gases zu dienen und auf solche Weise genügend angereichert zu werden.

Das zur Verarbeitung gelangende Ammoniakwasser ist gewöhnlich von schwach gelblicher Farbe, dunkelt beim Stehen an der Luft nach und besitzt einen intensiven Gas- und Schwefelammoniumgeruch. Es enthält nur ganz geringe Mengen freien Ammoniaks, der grösste Teil desselben ist in Form von Salzen vorhanden, die teils flüchtig, teils beständig sind. An flüchtigen Salzen sind im Gaswasser stets zugegen:

Einfachkohlensaures Ammonium,
anderthalbfachkohlensaures Ammonium,
doppeltkohlensaures Ammonium,
Schwefelammonium,

Ammoniumsulfhydrat,
Cyanammonium.

Die nichtflüchtigen, sogenannten fixen Salze bestehen aus:
Chlorammonium,
Ammoniumsulfat,
Ammoniumsulfit,
Ammoniumthiosulfat,
Ferrocyanammonium,
Rhodanammonium.

Weiter finden sich im Gaswasser noch Phenole, Benzol, Naphtalin u. dergl. nebst Körpern der Pyridingruppe, teerigen und empyreumatischen Substanzen.

Der Gesamtammoniakgehalt der Gaswässer und die Verteilung des Ammoniaks auf die verschiedenen Salze in denselben ist naturgemäss sehr von der Art der vergasten Kohle und von der angewandten Betriebsweise abhängig, daher auch Wässer verschiedener Herkunft nie oder nur zufällig gleiche Zusammensetzung zeigen.

In der beigegebenen Tabelle (S. 372) sind die Analysen einer Anzahl von Gaswässern zusammengestellt, deren Zahlen den Gehalt in Grammen pro Liter angeben.

Das Auftreten von Sulfaten, Thiosulfaten und Sulfiten ist nicht auf deren Präexistenz im Rohgas zurückzuführen, sondern so zu erklären, dass ein Teil des Ammoniumsulfhydrats sich während des Waschprozesses auf Kosten des stets im Gase und Waschwasser enthaltenen Sauerstoffs oxydiert. Das Rhodanammonium entsteht ebenfalls durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das Ammoniumsulfhydrat bei Gegenwart von Cyanammonium nach bekannten Reaktionen. Ein weiterer Teil des letzteren nimmt aus den Wandungen der Apparatur Eisen auf und geht in Ferrocyanammonium über.

Das Vorkommen von Cyanammonium selbst im Gaswasser ist vielfach bestritten worden und konnte von manchen, wie z. B. Pfeiffer[112]) nicht nachgewiesen werden. Verf. dieses untersuchte aber eine grosse Anzahl von Ammoniakwässern aus Kokereibetrieben und fand stets in denselben Cyanammonium, dessen Betrag beispielsweise in einem Fall 0,920 g pro Liter erreichte.

Auffallend ist bei manchen Wässern der enorm hohe Chlorammoniumgehalt, der besonders stark bei den Zwickauer Kohlen der Tabelle in die Erscheinung tritt.

Man glaubte früher, dass Kohle im allgemeinen kein Chlor enthalte, weil dasselbe in der Asche nicht nachgewiesen werden konnte.

Zusammensetzung verschiedener Gaswässer.

Herkunft des Gaswassers	Gesamtammoniak	davon flüchtig	davon fix	Ammoniumkarbonat	Ammoniumsulfhydrat	Ammoniumsulfat	Ammoniumthiosulfat	Chlorammonium	Rhodanammonium	Ferrocyanammonium	Beobachter
Chemnitz, Zwickauer Kohle	12,090	nicht bestimmt		5,610	0,340	0,462	1,036	30,495	nicht bestimmt		Gerlach[114])
andere Stadt, Zwickauer Kohle . . .	9,400	„	„	9,150	0,646	0,858	1,628	17,120	„	„	„
Bonn, Ruhrkohle . .	18,120	„	„	35,570	6,222	1,320	5,032	3,745	„	„	„
Trier, Saarkohle . .	15,230	„	„	33,763	2,468	4,922[1])	2,072	—	„	„	„
Zürich, Saarkohle . .	3,470	„	„	5,856	1,428	1,926[1])	0,296	—	„	„	„
Englische Kohle . .	20,500	14,880	5,620	39,160	3,030	0,190	2,800	14,230	1,800	0,410	Dyson[115])
Englische Kohle . .	2,910	2,720	0,190	5,740	0,936	0,169[2])	Spur	1,050	0,170	0,947	Kay[116])
Magdeburg	19,350	17,550	1,800	12,930	0,860	0,820	1,300	1,780	1,740	0,340	Pfeiffer[113])
Leeds	19,450	14,180	5,270	33,970	3,720	0,630	3,340	12,610	0,930	Spur	Cooke[117])

[1]) Einschliesslich des Chlorammoniums.
[2]) Einschliesslich des Ammoniumsulfits.

Gerlach[117]) zeigte jedoch 1872, dass dasselbe sich in Form von Salzsäure mit den Destillationsprodukten verflüchtige und als Chlorammonium im Gaswasser wieder auftrete. Kohle als solche enthält auch faktisch kein Chlor, sondern das Vorkommen desselben rührt vielmehr davon her, dass beim Verdunsten des den Kohlen anhaftenden Grubenwassers Chlornatrium aus dem letzteren zurückbleibt und mit den Kohlen in die Retorten gelangt.

Da nun im Kokereibetrieb die Einsatzkohle viel reicher an Grubenwasser ist wie in den Gasfabriken, so steht zu erwarten, dass bei ersterem das Auftreten des Chlorammoniums ein massenhafteres sei, und dies ist auch thatsächlich der Fall. Schon in den Oefen macht sich der relativ hohe Salzsäuregehalt der Gase durch starke Korrosionen an den feuerfesten Steinen unliebsam bemerklich, und in den Kondensaten der Vorlage finden sich stets grosse Mengen Salmiak.

In einer Destillationskokerei des rheinisch-westfälischen Industriegebiets, die Verf. dieses Gelegenheit hatte, zu besichtigen, war der Salmiakgehalt der Vorlagewässer so hoch, dass die aus Kesselblech bestehenden Vorlagen in kurzer Zeit total zerfressen waren und durch gusseiserne, die unempfindlich gegen Salmiak sind, ersetzt werden mussten. Man machte dort aus der Not eine Tugend, indem man die Wässer nebst dem ebenfalls sehr chlorammoniumhaltigen Dickteer der Vorlage mit Erfolg auf Salmiak verarbeitete.

Uebrigens berichtet uns auch Gasch[118]), dass in der Dresdener Gasfabrik bei Vergasung von Zwickauer Kohle sehr viel Salmiak in den Wässern der Hydraulik enthalten sei und beim Erkalten derselben häufig auskrystallisiere. Der Teer, den er der Hydraulik entnahm, war im kalten Zustande brüchig und sein Chlorammoniumgehalt betrug nicht selten bis zu 50 %.

Die ältesten Methoden[119]) zur Verarbeitung des Gaswassers hatten ausschliesslich die Darstellung von Ammoniaksalzen zum Zweck und wurden derartig ausgeführt, dass man die Wässer mit Säure neutralisierte und bis zur Krystallisation eindampfte.

Das war natürlich eine recht kostspielige Sache, denn der Brennstoffaufwand zur Verdampfung so grosser Wassermengen musste ein ganz bedeutender sein, und dabei erhielt man ein Salz, das sehr stark mit teerigen Substanzen verunreinigt war und nur geringen Marktwert besass.

Gegen den letzteren Uebelstand suchte man sich zu schützen, indem man statt Säuren deren Metallsalze wie Gips[120]), Thonerdesulfat[121]) u. dergl. anwandte; es entstand dann in der Flüssigkeit ein

Niederschlag, der die Teerpartikel mit zu Boden zog. Der Hauptnachteil, der grosse Brennstoffverbrauch, blieb aber trotzdem bestehen; doch auch dessen wurde man bald Herr durch Anwendung des Destillationsverfahrens.

In alten Dampfkesseln wurde das Gaswasser zum Sieden erhitzt und darin erhalten, bis alles Ammoniak ausgetrieben war. Die ammoniakreichen Dämpfe führte man in konzentrierte Schwefelsäure, welche ihnen unter Bildung von Ammoniumsulfat das Ammoniak entzog. Die auf diese Weise erhaltene starke Salzlösung wurde, wenn nötig, noch etwas eingedampft und lieferte dann ein verhältnismässig reines Produkt.

Während man nach diesem Verfahren nur das flüchtige Ammoniak gewann, empfahl Peter Ward nach seinem E.P. vom 7. Oktober 1852, dem Gaswasser nach Austreibung des flüchtigen Ammoniaks gelöschten Kalk resp. Kalkmilch zuzusetzen zur Gewinnuug auch des fixen Ammoniaks. Diese Methode zur Verarbeitung des Gaswassers kam in kurzer Zeit sehr in Aufnahme und wurde durch Konstruktion geeigneter Austreibe- und Absorptionsapparate gut ausgebildet.

Eine bedeutende Vervollkommnung derselben bewirkte Laming[122]) durch Einführung der Coffey-still in die Ammoniakfabrikation, da diese im Gegensatz zu den üblichen Apparaten kontinuierlich arbeitete. Sie ist heute noch ein in England viel verwendeter Abtreibeapparat.

In Deutschland stiess die Verarbeitung der Gaswässer lange Zeit auf grosse Schwierigkeiten, da die Behörden sehr dagegen eingenommen waren und die Errichtung von Ammoniakfabriken als Nebenbetriebe der Gasanstalten nicht gestatten wollten. Letztere waren daher in einer schlimmen Lage und 1869 teilte Schilling[123]) auf der 9. Hauptversammlung der Gas- und Wasserfachmänner mit, dass viele Gaswerke noch Geld zuzahlen müssten, um nur ihr Ammoniakwasser loszuwerden, da die Behörden die Destillation nicht erlaubten. Aus demselben Grunde musste eine der grössten deutschen Gasfabriken[124]) lange Zeit ihre Gaswasserproduktion von 30 000 Zentnern jährlich durch die ganze Stadt fahren, um sie unterhalb derselben in den Fluss laufen zu lassen, obgleich die Fabrik vor der Stadt lag.

Allmählich gelang es aber doch, die Vorurteile zu überwinden, und Ende der 70er Jahre verarbeiteten schon viele deutsche Gasfabriken ihre Wässer. Nun begann sich auch in Deutschland eine rege Thätigkeit betreffs der Konstruktion zweckmässiger Apparate zu entfalten und im Laufe der Zeit entstand eine ausserordentlich grosse

Anzahl derselben, die teils intermittierend arbeiteten, teils für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet waren. Zusammenstellungen solcher finden sich in Dinglers Polytechnischem Journal[125]), bei Fehrmann, „Das Ammoniakwasser“ und vornehmlich in der neuesten Auflage von Lunges Steinkohlenteer und Ammoniak; es sei zwecks eingehenderen Studiums auf dieselben verwiesen.

Apparate mit intermittierendem Betriebe finden meistens da Anwendung, wo reine Ammoniakpräparate, wie Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak u. dergl., hergestellt werden sollen.

Dies ist aber in Gasfabriken und Destillationskokereien bis jetzt nur vereinzelt der Fall, gewöhnlich begnügt man sich mit der Erzeugung von Ammoniumsulfat zu Düngezwecken und von konzentriertem Gaswasser mit 15 % Ammoniak und darüber, das an chemische Fabriken zur weiteren Verarbeitung abgegeben wird.

Für diese Zwecke bedient man sich allgemein nur kontinuierlich wirkender Apparate, die ebenso wie die schon beschriebenen Etagenwascher den Spiritusrektifikationskolonnen von Savalle nachgebildet sind.

Ein solcher Abtreibeapparat besteht meistens aus drei Abteilungen, der Kolonne zur Austreibung des flüchtigen Ammoniaks, dem Kessel zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze mit Kalk und der Kolonne zur Austreibung des durch den Kalk freigemachten Ammoniaks.

Das Gaswasser fliesst aus einem Vorratsbehälter durch einen Röhrenvorwärmer auf die oberste Etage der ersten Kolonne, durchläuft deren sämtliche Etagen und wird auf seinem Wege durch den ihm entgegenströmenden Dampf von den flüchtigen Ammoniakverbindungen befreit. Ueberlaufröhren führen es dann bis fast zum Boden des Zersetzungskessels; hier mischt es sich mit Kalkmilch, die durch eine Pumpe zugeführt wird und die fixen Ammoniaksalze zerlegt. Ein am Boden des Gefässes angebrachter Dampfrührer sorgt für gute Mengung beider Flüssigkeiten. Nun fliesst das Gemisch durch ein im oberen Teil des Zersetzungsgefässes angebrachtes Ueberlaufrohr in die zweite Kolonne und wird hier nochmals mit Dampf behandelt, um auch die letzten Spuren von Ammoniak zu verlieren. Die völlig erschöpfte Flüssigkeit tritt aus der untersten Etage der letzten Kolonne aus, dient in dem schon erwähnten Vorwärmer zum Erhitzen des Rohwassers und gelangt dann in Klärteiche, um von den suspendierten Kalkpartikeln befreit zu werden.

Der zur Destillation erforderliche Dampf tritt in die unterste

Etage der Kalkkolonne ein, passiert in jeder einzelnen Kammer, aufwärts steigend, die Flüssigkeit, gelangt darauf zur ersten Kolonne, durchstreicht auch hier sämtliche Etagen und verlässt mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd beladen den Apparat, worauf er durch eine Rohrleitung den Sättigungskästen zugeführt wird.

Diese sind gewöhnlich aus Holz, innen stark verbleit und mit ca. 40grädiger Schwefelsäure beschickt. Die Ammoniakdämpfe werden durch ein Bleirohr in die Schwefelsäure hineingeführt und geben ihr Ammoniak an diese ab. Die nicht absorbierten Gase, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, mit Wasserdampf gemischt, sammeln sich unter einer das Tauchrohr dicht umschliessenden Bleihaube und werden durch eine Bleileitung abgeführt.

In den Destillationskokereien entledigt man sich dieser Gase auf sehr einfache Weise, indem man sie dem Rohgas wieder beimischt. Dies ist bei Gaswerkbetrieben natürlich nicht angängig; man kühlt daher die Gase zur Entfernung des Wasserdampfs, entzieht ihnen darauf in Eisenreinigern den Schwefelwasserstoff und meistens vorhandenen Cyanwasserstoff und entlässt den unschädlichen Rest in den Kamin. Auch vernichtet man wohl ohne vorgängige Kühlung den Schwefelwasserstoff durch Behandeln mit salpetersauren Eisenoxydlösungen u. dergl., welche nach dem Gebrauch an der Luft regeneriert werden können.

Zur Erzielung reinen Ammoniakdampfes und zur Vermeidung des Kalkzusatzes in den Kolonnenapparaten, der leicht zu Verkrustungen und Verstopfungen führt, ist vielfach eine vorgängige Reinigung des zu verarbeitenden Rohgaswassers vorgeschlagen worden.

Feldmann[126]) empfiehlt, dasselbe kalt mit Kalkmilch zu behandeln und dem sich absetzenden, nunmehr karbonat- und sulfidhaltigen Schlamm mittels Filterpressen oder Centrifugen das Wasser zu entziehen. Dies Verfahren wird auch in manchen Ammoniakfabriken angewandt.

Nach einem Vorschlage Raspes[127]) soll man das Gaswasser zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Zinkkarbonat behandeln und darauf mit fetten Oelen schütteln, um die empyreumatischen Körper zu beseitigen. Die gereinigte Flüssigkeit wird zur Gewinnung reinen Ammoniumkarbonats destilliert.

Ebenfalls die Entfernung des Schwefelwasserstoffs strebt Chevalet[128]) an, indem er das Gaswasser unter gleichzeitiger Zuführung von Luft über oxydierte Eisenspäne führt, die entweichende Luft muss

dann allerdings mit Säure gewaschen werden, da sie nicht unerhebliche Mengen Ammoniak mitnimmt.

Bei der Erzeugung von Ammoniumsulfat ist es gleichgültig, ob der zur Absorption gelangende Ammoniakdampf Kohlendioxyd in grösseren Mengen enthält; führt man denselben dagegen in Rückflusskühler, um einen Teil des Wassers abzuscheiden und konzentriertes Gaswasser herzustellen, so veranlasst ein reichliches Vorhandensein von Kohlendioxyd sehr häufig Verstopfungen durch krystallinische Ablagerungen von Ammoniumkarbonat und man thut daher gut, das erstere auf irgend eine Weise zu entfernen.

Die Behandlung des Gaswassers mit Kalk vor der Destillation ist zwar von ausgezeichneter Wirkung, macht aber den Prozess durch die grosse Menge des aufzuwendenden Kalks und durch die bedeutenden Mehrausgaben für Mischgefässe, Filterpresse etc. sehr kostspielig. Man hat daher zur Erreichung dieses Zwecks verschiedentlich mit Vorteil einen anderen Weg eingeschlagen, der bei billigem Betriebe einer nur einfachen Apparatur bedarf und ebenfalls recht gute Resultate ergibt.

Es ist schon lange bekannt, dass Ammoniumkarbonat und Sulfid in wässerigen Lösungen bei Temperaturen über 50° C. weitgehende Zersetzung in ihre Bestandteile erleiden. Da das hierbei freiwerdende Ammoniak nun bei diesen Temperaturen noch leicht löslich in Wasser ist, bleibt es in demselben zurück, während die viel schwerer löslichen Gase, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd zu entweichen gezwungen sind. Diese leichte Dissoziierbarkeit wandte Hills[129]) zur Reinigung des Gaswassers an, indem er dasselbe in Kesseln bis auf ca. 85° C. erhitzte und die entweichenden Gase zur Zurückhaltung etwa mitgerissenen Ammoniaks mit kaltem, rohem Gaswasser wusch. Das gereinigte Wasser wurde gekühlt und wiederum zur Waschung des Gases verwendet, um die Trockenreinigung zu entlasten. (Die Anwendung des Ammoniaks zur Gasreinigung ist übrigens schon 1817 von Wilson[130]) empfohlen und diesem durch ein Patent geschützt worden.) Bunte[131]) studierte diesen Prozess sehr eingehend und konnte auf Grund der gefundenen günstigen Resultate denselben nur empfehlen.

Obgleich das Verfahren seinerzeit grosses Aufsehen erregte und verschiedentlich eingeführt wurde, scheint es doch nicht die Hoffnungen, welche man darauf setzte, erfüllt zu haben, da es heute aus den Gaswerksbetrieben wenigstens in Deutschland wieder völlig verschwunden ist. Dafür ist es aber erfolgreich neuerdings zur Vor-

reinigung der Ammoniakwässer vor der Destillation angewandt worden, und Solvay[132]) hat einen Apparat zu seiner Ausführung konstruiert, der recht gute Resultate geben soll. Zeichnung und Beschreibung desselben finden sich im Journal für Gasbeleuchtung[132]) und in Lunges „Steinkohlenteer und Ammoniak", worauf hier verwiesen sei.

Mit gleichem Vorteil lässt sich auch statt dieses Apparates eine gewöhnliche Destillationskolonne anwenden, welche das Gaswasser zu durchlaufen hat, bevor es in den eigentlichen Destillierapparat eintritt. Man darf der Kolonne aber nur so viel Dampf zuführen, dass das aus ihr ablaufende Wasser maximal 96° C. erreicht und mindestens so viel Ammoniak enthält wie das ursprüngliche Rohwasser. Verf. dieses hatte Gelegenheit, Versuche zur Reinigung des Gaswassers in Kolonnenapparaten anzustellen. Als Versuchsobjekt diente eine Feldmannsche Destillierkolonne, die ohne Kalkzusatz betrieben wurde. Während das Wasser von Etage zu Etage floss, trat in die unterste derselben direkter Dampf in solcher Menge ein, dass die vorbemerkten Verhältnisse innegehalten wurden. Von den Wässern der einzelnen Etagen wurden gleichzeitig Proben genommen unter Ablesung der Temperatur. Die Analysen dieser Wässer sind in der beigegebenen Tabelle I aufgeführt und bedürfen die Zahlen wohl keiner Erläuterung. Verstärkt man die Dampfzufuhr so weit, wie es im normalen Betriebe üblich ist, so ändern sich die Zahlen ganz wesentlich. Tabelle II zeigt die Analysen von Proben, welche unter diesen Verhältnissen entnommen sind. Um beide Tabellen miteinander vergleichen zu können, wurden die gefundenen Zahlen derart umgerechnet, dass die ursprünglich im Rohwasser vorhandenen Mengen Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff gleich 100 gesetzt und die entsprechenden Zahlen der untersuchten Proben darauf bezogen wurden. Es ergibt sich daraus Tabelle III, die deutlich den Vorgang der Dissoziation der flüchtigen Ammoniaksalze zeigt, man sieht auch, dass bei 96° C. die Vorwärmung unterbrochen werden muss, weil sonst Ammoniakverluste eintreten würden. Bei dieser Temperatur beträgt der Ammoniakgehalt des zum Destillierapparat laufenden Wassers ungefähr ebensoviel wie der des ursprünglichen Rohwassers, während der Kohlendioxydgehalt um 43 %, der an Schwefelwasserstoff um 50 % seiner Gesamtmenge gesunken ist. Bemerkenswert ist in Etage VII der ersten Operation das spontane Wiederansteigen des Schwefelwasserstoffgehalts. Diese Erscheinung ist, wie dem Verf. privatim mitgeteilt wurde, schon häufiger beobachtet worden, und man sucht die Ursache derselben in der Zersetzung von Rhodanammonium.

Tabelle I.

Probe aus	Temperatur Grad C.	1 Liter Wasser enthält Gramm		
		Ammoniak	Kohlendioxyd	Schwefelwasserstoff
Etage I	55	6,290	5,465	4,673
„ III	87	16,820	7,133	8,747
„ V	90	16,660	6,385	5,386
„ VII	93	15,895	5,104	5,903
„ IX	93	13,600	4,138	4,115
„ XI	96	7,480	2,187	1,634
Ursprüngliches Rohwasser		4,420	3,800	3,250

Tabelle II.

Probe aus	Temperatur Grad C.	1 Liter Wasser enthält Gramm		
		Ammoniak	Kohlendioxyd	Schwefelwasserstoff
Etage I	91	8,075	4,607	1,352
„ III	96	3,740	1,380	0,025
„ V	97	2,040	0,623	0,020
„ VII	97	1,105	0,012	0,011
„ IX	97	0,765	—	—
„ XI	98	0,765	—	—
Ursprüngliches Rohwasser		4,165	3,529	0,580

Tabelle III.

Probe aus	Temperatur Grad C.	Das Wasser enthält % der ursprünglichen Menge		
		Ammoniak	Kohlendioxyd	Schwefelwasserstoff
Ursprüngliches Rohwasser		100	100	100
Etage I	55	142	144	144
„ III	87	380	187	269
„ V	90	377	168	165
„ VII	93	359	134	181
„ IX	93	307	109	126
„ XI	96	170	57	50
„ III	96	89	39	4,3
„ V	97	49	18	3,4
„ VII	97	26	0,3	1,9
„ IX	97	17	—	—
„ XI	98	17	—	—

Von welchem bedeutenden Einfluss die Vorwärmung des Wassers auf die Rentabilität der Verarbeitung ist, zeigt auch Pfeiffer[133]) in einer interessanten Arbeit. Er untersuchte Gaswasser des Magdeburger Gaswerks vor und nach der Vorwärmung und fand

	im		im	
	Rohwasser	vorgewärmten Wasser	Rohwasser	vorgewärmten Wasser
Gesamtammoniak . . .	2,68 %	1,97 %	2,33 %	2,10 %
davon schwach gebunden	2,38 „	1,75 „	2,10 „	1,92 „
Kohlendioxyd	2,20 „	0,52 „	2,19 „	0,79 „
Schwefelwasserstoff . .	0,15 „	0,06 „	0,186 „	0,113 „
1 cbm Wasser brauchte Kalk mit 74 % CaO[1]) .	47,9 kg	15,2 kg	46,9 kg	20,1 kg
für 1 % NH_3 = CaO . .	17,9 „	7,7 „	20,1 „	9,6 „
Ersparnis an Kalk . .		57,0 %		52,2 %

Das Verfahren der Reinigung des Gaswassers durch Vorwärmen hat dank seiner Vorzüge schon in manchen Gaswerken und Kokereien sowie Ammoniakfabriken Eingang gefunden und ist recht beliebt geworden.

Neben der meist üblichen Methode, die Ammoniakdämpfe in Schwefelsäure zu absorbieren oder konzentriertes Gaswasser aus ihnen herzustellen, sind auch manche andere Vorschläge gemacht worden.

So will Cleland[134]) die ausgebrauchten Eisenreinigungsmassen auf Schwefel verarbeiten und das restierende Schwefeleisen an der Luft zu Ferrosulfat oxydieren. Die so präparierte Masse wird mit Ammoniakdampf behandelt, wobei sich Ammoniumsulfat bildet und die Masse ihre ursprüngliche Brauchbarkeit wiedererlangt.

Grahn und Bunte empfehlen nach ihrem D.R.P. Nr. 47601, die Ammoniakdämpfe mit Superphosphaten oder anderen sauren Phosphaten in Trockenreinigern zu absorbieren. Das Produkt ähnelt sehr dem nach Bolton-Wanklyn gewonnenen Ammoniaksuperphosphat, ist aber rhodanfrei und wird wie ersteres direkt als Dünger verkauft.

Man hat auch versucht, die Destillation des Gaswassers völlig zu umgehen. Zu diesem Zweck rühren Kunheim & Co., D.R.P. Nr. 26422, das Wasser durch einen Luftstrom auf. Die Luft belädt sich dabei

[1]) Es handelte sich um Darstellung von Salmiakgeist in intermittierendem Betriebe, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff mussten daher durch Kalk völlig entfernt werden.

mit Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Zur Entfernung des letzteren wäscht man das Gasgemisch mit einer Suspension von Erdalkali und Eisenhydrat in Wasser und absorbiert darauf das Ammoniak durch Schwefelsäure oder dergl.

Mylius[135]) hat vorgeschlagen, Gaswasser und verdünnte Schwefelsäure getrennt an Asbesttüchern herunterfliessen zu lassen, die in einer evakuierten Kammer aufgehängt sind. Das verdunstende Ammoniak wird von der Säure absorbiert und die Salzlösung in Schalen aufgefangen. Auf dem gleichen Prinzip beruht ein Verfahren, das Seiffert unter D.R.P. Nr. 71414 geschützt wurde und sich nur konstruktiv vom ersteren unterscheidet.

Schliesslich ist in neuester Zeit wieder die Lösung des alten Problems versucht worden, Ammoniak auf billige Weise in Salpetersäure überzuführen unter besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung des Gaswassers auf diesem Wege. Es ist schon lange bekannt, dass Ammoniak sowohl mit Luft als auch mit Sauerstoff gemischt beim Passieren glühender Röhren verbrennt unter Bildung geringer Mengen von Stickoxyden. Letztere kann man erhöhen durch Verwendungen von Kontaktsubstanzen und zeigte Kuhlmann[136]), dass die beste Ausbeute an Salpetersäure etc. erhalten werde, wenn man das Gemisch von Ammoniak und Luft über Platinschwamm leite, der auf 308° erhitzt sei, er will auf diese Weise eine quantitative Umsetzung erzielt haben. Versuche, dieses Verfahren in die Praxis umzusetzen, scheiterten jedoch alle infolge zu weit gehender Zersetzung des Ammoniaks.

Nun hat Ostwald[137]) durch eingehendes Studium des Prozesses gefunden, dass derselbe in zwei Phasen zerfällt. In der ersten Phase wird das Ammoniak zu Oxyden des Stickstoffs oxydiert, die darauf in der zweiten Phase in Sauerstoff und Stickstoff zerfallen. Es liegt ausschliesslich an den Versuchsbedingungen, wie weit die Einwirkung der Kontaktsubstanzen geht.

Zur quantitativen Ueberführung des Ammoniaks in Salpetersäure schreibt Ostwald, auf seine Untersuchungsresultate gestützt, vor:

1. Es muss stets ein Ueberschuss von Sauerstoff in dem Gasgemisch zugegen sein. Mindestens soll dasselbe der Formel entsprechen:

$$2NH_3 + 7O = 2NO_2 + 3\ H_2O.$$

Auf keinen Fall darf der Prozess so geführt werden, dass Ammoniumnitrat entstehen kann, sondern die ganze Menge des Ammoniaks muss in freie Salpetersäure übergehen.

2. Die einzuhaltende, günstigste Temperatur liegt nicht bei 300° C.,

sondern darüber und zwar hat sich als zweckmässigste diejenige zwischen dunkler und heller Rotglut herausgestellt. Die Innehaltung der geeigneten Temperatur ist von grösster Wichtigkeit.

3. Das Reaktionsprodukt darf nur ganz kurze Zeit dem Einfluss der Kontaktsubstanz ausgesetzt sein, da eine längere Berührungsdauer weitgehende Zersetzungen unter Bildung elementaren Stickstoffs hervorruft. Man verwendet daher kurze Kontaktbahnen und hohe Gasgeschwindigkeit. Letztere muss für jeden einzelnen Fall experimentell bestimmt werden, indem man sie soweit ermässigt, bis kein freies Ammoniak in den Ausgangsgasen mehr auftritt und eben alles in Salpetersäure übergeführt ist.

Um bei Ausführung des Prozesses die Temperatur gleichmässig zu erhalten, wird das zur Oxydation gelangende Gasgemisch durch die abziehenden heissen Reaktionsgase nach dem Gegenstromprinzip vorgewärmt und hat man es auf diese Weise in der Hand, Gasgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur aufeinander einzustellen, ohne den Verlauf des Prozesses durch Schwankungen erheblich zu stören.

Als Kontaktsubstanz werden Körper aus glattem, metallischem Platin verwendet, die mit Platinmohr überzogen sind. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass kompaktes Platin eine sehr langsame Oxydation des Ammoniaks bewirkt, die nur bis zur Bildung von Stickoxyden geht, während fein verteiltes Platin direkt die Entstehung elementaren Stickstoffs herbeiführt. Beide Formen des Metalls in geeigneten Verhältnissen vereinigt, bewirken dagegen eine beschleunigte Oxydation, die nur bis zur Salpetersäure geht, und letztere soll in hochkonzentrierter Form erhalten werden.

Am geeignetsten haben sich Gasgemische erwiesen, die nur geringe Mengen Ammoniak enthalten. Man erzeugt dieselben, indem man einen Luftstrom durch Gaswasser, das vorher mit Kalkmilch versetzt und schwach erwärmt wurde, nach dem Gegenstromprinzip hindurchstreichen lässt, und man soll so selbst die geringwertigsten Wässer zu gute machen können, da das Verhältnis von Ammoniak zu Luft erheblich kleiner sein darf als 1 : 10.

Ostwald hat diese Methode unter dem Titel: Verfahren zur Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure bezw. anderen Oxyden des Stickstoffs durch Vermittlung von Kontaktsubstanzen am 28. November 1901 zum Patent angemeldet und dasselbe ist am 23. März 1903 zur Einsichtnahme ausgelegt worden. Sollte es sich im Betriebe bewähren, so steht zu erwarten, dass es sehr bald in den Steinkohlendestillationsanlagen weitgehendste Anwendung findet, weil

man auf diese Weise selbst arme Wässer noch mit Vorteil verarbeiten kann.

Vornehmlich wäre damit ein Weg gegeben, billiges Ammoniumnitrat, an welchem es der Sprengstoffindustrie mangelt, in beliebigen Mengen zu erzeugen. Es ist übrigens in dem Patentgesuch nichts darüber gesagt, auf welche Weise die gebildeten Stickoxyde aus der grossen Masse der Reaktionsgase gewonnen werden und es ist möglich, dass hier ein wunder Punkt des Verfahrens liegt, selbst wenn eine quantitative Umsetzung des Ammoniaks zu Salpetersäure etc. wirklich erreicht werden sollte. In der Schwefelsäureindustrie hat man, unseres Wissens wenigstens, die Erfahrung gemacht, dass es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, aus den Abgasen der Bleikammern bei einigermassen starker Verdünnung derselben die Stickoxyde vollständig zu absorbieren.

Das Cyan.

Die Gase der trockenen Destillation enthalten den Stickstoff der vergasten Steinkohle ausser als freies Element und als Ammoniak auch noch in Form einfacher Cyanverbindungen, deren Betrag, wie wir sahen, je nach Art des Destillationsprozesses und je nach der Höhe des Ammoniakausbringens der angewandten Kohle bis zu 250 g und darüber pro 100 cbm Gas steigen kann.

Diese Cyanverbindungen bestehen ausschliesslich aus Cyanwasserstoff und Cyanammonium (Cyan, C_2N_2 konnte bis jetzt noch nicht im Gas nachgewiesen werden) und finden sich in gewissen Mengen selbst dann noch im Gase, wenn dieses schon sämtliche Reinigungsvorrichtungen des Betriebes passiert hat, vorausgesetzt, dass nicht besondere Methoden zu ihrer Entfernung resp. Gewinnung angewendet wurden.

Arnold[138]) bestreitet zwar ganz entschieden, dass das Cyan als Cyanwasserstoff oder dergl. im Gas vorhanden sei, „denn", sagt er, „leitet man Rohgas durch eine angesäuerte Eisenchloridlösung, so entsteht keine Spur von Berliner Blau, erst wenn durch im Rohgas vorhandenes Ammoniak alle freie Säure gesättigt ist, wird zugleich mit Schwefeleisen Berliner Blau gefällt". Es ist allerdings auch ein unbilliges Verlangen, dass sich bei der Einwirkung freien Cyanwasserstoffs auf saure Eisenchloridlösung Berliner Blau bilden solle und diese Art der Untersuchung bedarf wohl keines Kommentars. (Uebrigens ist Arnolds Behauptung später kritiklos von Weill-Goetz und Desor[139]) in deren Schrift „Eaux ammoniacales" aufgenommen worden.) Im Gegenteil beweist gerade Arnolds Versuch das Vor-

handensein von Cyanwasserstoff resp. Cyanammonium, da die geschilderte Reaktion den Fundamentaleigenschaften dieser Verbindungen entspricht.

Man könnte nun erwarten, dass bei dem intensiven Waschprozesse, welchem die Destillationsgase unterworfen werden, die Gesamtmenge des Cyans als Cyanammonium, gemäss der grossen Wasserlöslichkeit des letzteren vom Wasser absorbiert würde, doch ist dies thatsächlich nicht der Fall. Sobald Cyanammonium im Waschwasser gelöst ist, wirkt das reichlich im Gas enthaltene Kohlendioxyd darauf ein, zerlegt es unter Bildung von Ammoniumkarbonat, und der freigewordene Cyanwasserstoff geht wieder in das Gas zurück.

Immerhin wissen sich gewisse Mengen des Cyanammoniums diesem Einflusse zu entziehen, und der Cyangehalt des Gases nimmt daher während des Reinigungsprozesses stetig ab.

So fand Leybold[140]), dass in 100 cbm Leuchtgas der Hamburger Gaswerke enthalten waren:

aus der Vorlage entnommen . .	203,4 g HCN
nach den Kühlern	187,1 „ „
nach den Skrubbern	173,6 „ „

Es waren also bei der Kühlung 8,02% und bei der Skrubberung 6,55% der Gesamtmenge des Cyanwasserstoffs abgeschieden worden und ein zweiter Versuch desselben ergab für die Kühlung 3% und für die Waschung 1,62% Abnahme des Cyanwasserstoffs.

Aehnliche Untersuchungen, welche Drehschmidt[141]) mit Gasen der Städtischen Gasanstalten Berlins ausführte, zeigten ein gleiches Resultat. Während der Cyanwasserstoffgehalt im Gas vor den Kondensatoren 206 g pro 100 cbm betrug, sank er unter dem Einfluss der Kühlung um 9,22% und durch die Skrubberung um weitere 5,82% seiner Gesamtmenge.

Es geht daraus hervor, dass unter gewöhnlichen Umständen nur wenig Cyan durch die Nassreinigung des Gases entfernt wird; bringt man aber das Gas mit grossen Mengen Waschwassers in Berührung, so dass eine weitgehende Absorption des Kohlendioxyds stattfindet, dann tritt auch eine lebhaftere Abscheidung der Cyanverbindungen ein.

In der Karlsruher Gasfabrik wurden nach Nauss[142]) beispielsweise 30,8% des Gesamtcyanwasserstoffs absorbiert, so lange man infolge ungeeigneter Waschvorrichtungen gezwungen war, zur völligen Entfernung des Ammoniaks sehr viel Wasser aufzuwenden. Nachdem man aber gut wirkende Holzhordenskrubber in Betrieb genommen hatte, die pro 100 cbm Gas nur 8—10 l Wasser brauchten, war dieser Betrag bis auf 1% gefallen.

Will man also der Trockenreinigung ein möglichst cyanwasserstoffreiches Gas zuführen, so darf man bei der vorangehenden Waschung desselben nicht zu viel Wasser anwenden, und diese Vorschrift deckt sich mit der, welche zur Erzielung hochprozentiger Ammoniakwässer innezuhalten ist.

Aus dem vorstehenden ergibt sich auch, dass der Gehalt des Gaswassers an Cyanverbindungen nicht hoch sein kann. Wie schon gezeigt wurde, ist das Cyanammonium nicht nur als solches darin vorhanden, sondern geht teilweise durch Eisenaufnahme in Ferrocyanammonium und teilweise unter dem Einfluss von Schwefelammonium und Sauerstoff in Rhodanammonium über.

Schon früher war das Vorkommen des Cyanammoniums im Gaswasser bekannt und M. Jaquemyns[143]) konnte z. B. 1843 berichten, dass er in einem Falle 0,75 g Berliner Blau aus einem Liter des letzteren durch Behandlung mit Eisensalzen erhalten habe; wir finden auch später noch vielfach Hinweise darauf und Vorschläge, das Gaswasser in dieser Richtung ebenfalls zu verwerten.

Die in Frage kommenden Mengen sind jedoch viel zu gering dazu. Leybold (l. c.) konstatierte z. B. bei seiner schon zitierten Untersuchung im Liter Gaswasser:

aus der Vorlage . .	0,12 g $CyNH_4$,	0,88 g $CySNH_4$ u.	0,11 g $FeCy_6(NH_4)_4$
aus dem Luftkühler .	0,09 „ „	0,52 „ „	„ 0,05 „ „
aus dem Wasserkühler	0,25 „ „	1,27 „ „	„ 0,44 „ „

Zu ausserordentlich viel günstigeren Zahlen kam dagegen M. A. Pendrié[144]) auf Grund von Versuchen, deren Resultate er in einem Vortrage vor der Versammlung französischer Gasingenieure im Jahre 1888 der Oeffentlichkeit übergab.

Er ging von der Ansicht aus, dass das Cyanammonium infolge seiner grossen Löslichkeit in den Wässern der Vorlage (Hydraulik) zurückgehalten werde und sich in diesen im Zustande hoher Reinheit finden müsse, da der Schwefelwasserstoff als schwerlöslich in Wasser im Gas enthalten bleibe. Man soll nach ihm diese Wässer allmählich anreichern können, indem man sie recht lange in der Vorlage belässt. Zur Stütze seiner Behauptung untersuchte er auf entsprechende Weise gewonnene Gaswasserproben und zum Vergleiche auch das gleichzeitig erhaltene Ammoniakwasser, welches durch Vereinigung des ersteren mit den Waschwässern erzeugt worden war. Die Resultate seiner Analysen waren folgende:

1 l Wasser enthielt:

Die Probe entstammte	Ammoniak in g		Cyan g	Rhodan g	Schwefelwasserstoff g	Kohlendioxyd g
	Gesamt	davon frei				
der Vorlage, gesättigt .	17,368	—	17,566	5,249	0,125	Spur
„ „ „ .	15,946	—	17,798	3,769	0,486	„
der Vorlage, 8 Tage nach der Reinigung . . .	8,908	2,108	10,398	1,309	0,476	„
Gew. Ammoniakwasser .	16,812	4,220	2,617	1,169	2,822	3,410

Darauf fussend empfahl er, nur die Wässer auf Cyan zu verarbeiten, welche längere Zeit sich in der Vorlage befunden hätten und von der Verarbeitung anderer cyanhaltiger Nebenprodukte der Gasfabriken als unrentabel überhaupt abzusehen.

Pendrié steht mit seiner Ansicht jedoch wohl völlig isoliert da; ausser von ihm allein sind Wässer von solch ungewöhnlicher Zusammensetzung unseres Wissens nie beobachtet worden und seine Angaben sind daher mit grösster Vorsicht aufzunehmen.

Man kann annehmen, dass der Gehalt an Cyanammonium im Gaswasser 1 g pro Liter nur in den seltensten Fällen übersteigt; wie die Verhältnisse hinsichtlich des Vorkommens von Rhodanammonium und Ferrocyanammonium liegen, geht aus den schon angeführten Gaswasseranalysen deutlich hervor.

Trotz dieser geringen Mengen hat man dennoch versucht, dieselben als Ferrocyanverbindungen zu gewinnen, wie aus dem E.P. hervorgeht, das A. W. Ellis unter Nr. 1274 im Jahre 1874 erteilt wurde.

Ferner berichtet Joly[145]), dass bei der Ausführung des Claus-Prozesses (einer Abänderung des schon erwähnten Hills-Verfahrens zur Reinigung des Gases mit Gaswässern, die durch Vorwärmung des grössten Teils ihres Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxyds beraubt sind) das im Gaswasser enthaltene Cyan ebenfalls gewonnen werde.

Neben diesen Vorschlägen zur Gewinnung des Cyanammoniums als Ferrocyansalz sind auch einige Verfahren zur Nutzbarmachung des Rhodanammoniums angegeben worden. So empfehlen Storck und Strobel[146]) das Gaswasser mit Salzsäure zu versetzen und den freigewordenen Rhodanwasserstoff durch Kupferchlorür oder ein Gemisch gelösten Kupferchlorids mit Natriumbisulfit als Kupferrhodanür zu fällen. Letzteres soll darauf durch Bariumhydroxyd in Rhodanbarium über-

geführt werden, welches nach dem Eindampfen der Lösung als krystallisiertes Salz gewonnen wird.

In ähnlicher Weise will auch H. Bower nach dem D.R.P. Nr. 88052 ferrocyan- und rhodanhaltige Wässer mit Kupferchlorür behandeln, um Ferrocyankupfer und Rhodankupfer zu gewinnen. Wird der erzielte Niederschlag der Einwirkung metallischen Eisens ausgesetzt, so sollen sich Ferrocyaneisen und Rhodaneisen unter Abscheidung metallischen Kupfers bilden, die getrennt und für sich nach bekannten Methoden weiter behandelt werden können.

Zugegeben, dass die in Rede stehenden Verfahren wirklich so glatt, wie vorausgesetzt, verlaufen, erscheint es zum mindesten fraglich, ob die Gewinnung der kleinen Mengen von Cyanverbindungen die Verarbeitung so grosser Wassermassen lohnend macht, und ob nicht erhebliche Verluste an kostspieligem Kupferchlorür eintreten. Die zum Ansäuern des Gaswassers notwendige Salzsäure ist auf jeden Fall verloren, da man gewiss nicht zu der umständlichen und teuren Methode des Eindampfens saurer Gaswässer zurückkehren wird, und die Destillation solcher Wässer bedingt zur Zersetzung des Chlorammoniums einen Aufwand an Kalkmilch, der sicherlich nicht wenig dazu beiträgt, den Wert derartiger Methoden illusorisch zu machen.

Wohl in Erkenntnis dieser Tatsachen ist von anderer Seite vorgezogen worden, das Rhodan erst aus den Abwässern der Ammoniakfabrikation zu gewinnen. Zu diesem Zweck soll man nach Parker und Robinson, E.P. 2383 vom Jahre 1890, die betreffenden Wässer mit Kupfersulfatlösung und reduzierend wirkenden Agentien wie z. B. Schwefeldioxyd behandeln. Das gebildete Kupferrhodanür wird darauf feucht mit Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff unter Druck zerlegt, die entstandene Rhodanwasserstoffsäure durch Elektrolyse in Cyanwasserstoff übergeführt und dieser nach irgend einer der bekannten Methoden in nutzbarer Form gewonnen.

Einfacher ist das Verfahren, welches das E.P. No. 11964 vom 17. Juni 1893 zum Gegenstand hat. Die Abwässer werden mit Kohlendioxyd von überschüssigem Kalkhydrat befreit und das Rhodan mit Hilfe von frisch gefälltem Kupferoxydul als Kupferrhodanür abgeschieden. Letzteres zersetzt man darauf mit Alkalien. Die Lösung des entstandenen Rhodanalkalis wird durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht und das rückgebildete Kupferoxydul kehrt in den Betrieb zurück.

Doch auch diese Methoden versprechen wenig Erfolg, da die Marktlage für Rhodanverbindungen eine sehr gedrückte ist und selbst

wenn sie eine bessere werden sollte, so sind andere Wege zur Herstellung von Rhodanverbindungen in grosser Anzahl vorhanden, auf welchen sie viel billiger und in beliebigen Mengen gewonnen werden können.

Man thut daher am besten, von vornherein auf die Gewinnung der Cyanverbindungen aus dem Gaswasser zu verzichten, obgleich dieselben lästig fallen, da sie durch Aufnahme von Eisen zur Bildung von Berliner Blau Korrosionen an den Ammoniakwasser-Destillierapparaten verursachen.

Verf. hatte häufig Gelegenheit, sich von dem Vorhandensein von Berliner Blau im Schlamm der Apparate zu überzeugen und Nauss [147]) fand z. B. in einem solchen Schlamm 2% desselben.

Wie weit der schädliche Einfluss der im Gaswasser enthaltenen Cyanverbindungen auf die Apparatur unter Umständen gehen kann, erhellt am besten aus einer Mitteilung Donaths [148]). Dieser berichtet, dass ihm ein Teil einer Feldmannschen Destillierkolonne vorgelegen habe, der völlig mürbe gewesen sei. Bei der Untersuchung desselben stellte sich heraus, dass nur noch sehr wenig metallisches Eisen vorhanden war, während die weitaus grösste Menge aus Berliner Blau und Graphit bestand.

Ist es nun wenig aussichtsreich, die in den Gaswässern enthaltenen Cyanverbindungen zu gewinnen, so gibt die Verarbeitung derjenigen Produkte, welche bei der Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege erhalten werden, dafür um so bessere Resultate.

Ursprünglich wandte man zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gelöschten Kalk an, der in Form kleiner Klumpen, auf Horden ausgebreitet, der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde. Der Reinigungsprozess vollzieht sich dann nach den Reaktionen:

$$Ca(OH)_2 + H_2S = CaS + 2H_2O \text{ und}$$
$$Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(SH)_2 + 2H_2O$$

wobei also Calciumsulfid und Calciumsulfhydrat gebildet werden Weiter wirkt auch das Kohlendioxyd auf den Kalk ein unter Bildung von Calciumkarbonat.

Der im Gas enthaltene Cyanwasserstoff wird ebenfalls teilweise von dem Kalk aufgenommen in Form von Cyancalcium, doch geht die grösste Menge desselben unter dem Einfluss des Schwefelcalciums und des im Gas enthaltenen Sauerstoffs in Rhodancalcium über.

Einen grösseren Umfang kann die Absorption des Cyanwasserstoffs nicht annehmen, da Kohlendioxyd zersetzend auf das gebildete

Cyancalcium einwirkt, demnach enthält der Gaskalk gewöhnlich nur geringe Mengen des letzteren.

Trotzdem hat man früher denselben vorübergehend auf nutzbare Cyanverbindungen verarbeitet und Gautier und Bouchard[149]) stellten 1862 auf der Londoner Weltausstellung Berliner Blau aus, das in grossem Masstabe aus Gaskalk gewonnen war.

Die Fabrikation konnte jedoch der Geringwertigkeit des Rohmaterials halber nicht in Aufnahme kommen und zudem wurde die Kalkreinigung sehr bald verdrängt durch die Anwendung der wesentlich bequemeren Eisenreinigungsmassen. Heute reinigt man nur noch in England das Gas mit Kalk und verzichtet dort allgemein auf die Aufarbeitung der ausgebrauchten Masse, da Cyanverbindungen viel leichter und billiger aus den ausgebrauchten Eisenreinigungsmassen oder mittels besonderer Verfahren erhalten werden können.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs diente als erster Ersatz des gelöschten Kalks die nach ihrem Erfinder benannte Lamingsche Masse und diese wurde hergestellt, indem man z. B. nach d'Hurcourt[150]) 3 Hektoliter Eisenvitriol mit 2 Hektolitern gelöschten Kalks und 25 Hektolitern Lohe mischte und das Gemenge, gut durchgefeuchtet, an der Luft zur Oxydation ausbreitete. Nach eintägiger Lagerung hat die Masse eine braune Farbe angenommen und besteht nunmehr aus einem Gemisch von Eisenoxydhydrat, Calciumsulfat und Kalkhydrat. Dieses wird in die Reinigerkästen eingetragen und wirkt auf das rohe Leuchtgas nach folgender Gleichung:

$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O.$$

Das freie Kalkhydrat absorbiert Kohlendioxyd und das Calciumsulfat reagiert mit Kohlendioxyd und Ammoniak gleichzeitig unter Bildung von Ammoniumsulfat und Calciumkarbonat. Der Cyanwasserstoff wird ebenfalls aufgenommen und geht dabei zum grössten Teil in Rhodanammonium resp. Rhodancalcium über. Die erschöpfte Masse wird der Luft ausgesetzt und der Sauerstoff der letzteren bildet aus dem Anderthalbfach-Schwefeleisen Eisenoxydhydrat zurück:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3S.$$

Anfangs glaubte man, bei der Regeneration werde aus dem Anderthalbfach-Schwefeleisen nur $^1/_3$ des Schwefels ausgeschieden unter Bildung von Einfach-Schwefeleisen. Letzteres oxydiere sich dann zu Eisenoxydulsulfat, welches seinerseits durch vorhandenes Calciumkarbonat in Eisenoxydul übergeführt werde unter Ausscheidung von

Kohlendioxyd und Bildung von Calciumsulfat, dass also der Zusatz von Kalkhydrat durchaus notwendig sei.

Schilling[151]) trat aber auf Grund eingehender Untersuchungen dieser Ansicht entgegen und zeigte, dass unter normalen Umständen bei der Regeneration kein Eisenoxydulsulfat gebildet werde und die Beimischung von Kalk zur Masse überflüssig sei, da Anderthalbfach-Schwefeleisen für sich allein ebenfalls durch den Sauerstoff der Luft regeneriert werde und dabei seinen gesamten Schwefel abscheide.

Nachdem so der Kalk als überflüssiger Ballast erkannt worden war, verzichtete man auf seine Anwendung und allmählich wurde die Lamingsche Masse durch natürlich vorkommendes oder künstlich erzeugtes Eisenoxydhydrat ersetzt, um dessen Einführung sich vornehmlich Howitz[152]) sehr verdient gemacht hat.

Heute finden hauptsächlich Eisenerze Anwendung, die ihr Eisen in Form von Oxydhydrat (neben kleinen Mengen von Oxydulhydrat) enthalten wie Raseneisenerz, Wiesenerz, Sumpferz u. dergl. Als Beispiele für die Zusammensetzung solcher seien Analysenresultate angeführt, die von Drehschmidt[153]) bei Untersuchung einiger gängiger Erze gefunden wurden.

Erz von	Gröditz bei Riesa %	Kalau %	Dauber in Bochum sog. Jungfernerz %	Quellenocker aus Franzensbad in Böhmen %
Eisenoxyd	75,21	52,06	61,13	59,8
Eisenoxydul	—	—	—	0,8
Sand und Ton	7,01	14,16	nicht best.	9,5
Organische Substanz und Hydratwasser	14,57	28,44	28,76	25,4
Nicht bestimmt (CaO, P_2O_3 etc.)	3,21	5,34	nicht best.	—

Die Erze werden meist gemahlen, zur Auflockerung, mit Sägemehl gemischt und so weit mit Wasser angefeuchtet, dass sie sich eben ballen lassen, darauf trägt man sie in die Reiniger ein.

Der Schwefelwasserstoff des Gases reagiert nun mit dem Eisenoxydhydrat der Masse in genau derselben Weise, wie bei der Lamingschen Mischung. Unter Freiwerden von Wasser bildet sich Anderthalbfach-Schwefeleisen, das bei der nachfolgenden Regeneration

seinen Schwefel als solchen abscheidet und wieder in Eisenoxydhydrat übergeht.

Andere erklären den Vorgang so, dass zuerst eine Reduktion des Eisenoxydhydrats eintrete und letzteres darauf in Einfach-Schwefeleisen verwandelt werde:

$$Fe_2(OH)_6 + H_2S = 2Fe(OH)_2 + 2H_2O + S$$
$$2Fe(OH)_2 + 2H_2S = 2FeS + 4H_2O.$$

Bei der nachfolgenden Regeneration an der Luft soll dann das Einfach-Schwefeleisen in Eisenoxydulhydrat übergehen, dass schliesslich zu Oxydhydrat oxydiert wird:

$$FeS + O + H_2O = Fe(OH)_2 + S$$
$$2Fe(OH)_2 + O + H_2O = Fe_2(OH)_6.$$

Gmelin-Kraut[154]) gibt aber zur Darstellung von Anderthalbfach-Schwefeleisen an: „Man leitet über Eisenoxydhydrat, welches nicht über 100° erhitzt ist, so lange Schwefelwasserstoff, wie noch Wasser erzeugt wird. . . . Das künstliche Eisenoxydhydrat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Wärmeentwicklung zersetzt etc.“

Danach ist nicht anzunehmen, dass unter gewöhnlichen Umständen das Eisenoxydhydrat im Reiniger in Einfach-Schwefeleisen verwandelt werde. Unter dem Einfluss von Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien tritt jedoch eine Reduktion in diesem Sinne ein, wie Drehschmidt nachgewiesen hat.

Frische Masse nimmt nur sehr wenig Cyanwasserstoff auf (wohl infolge eines geringen Eisenoxydulgehalts), erst allmählich beginnt die Absorption grösser zu werden, um mit der Erschöpfung der Masse wieder nachzulassen. Die kleinen Mengen Ammoniak, welche das Gas beim Eintritt in die Reiniger noch stets enthält, bedingen eben die Bildung von Einfach-Schwefeleisen in entsprechender Menge und hierdurch lässt sich das allmähliche Ansteigen der Absorptionsfähigkeit erklären.

Derjenige Teil des unter dem gleichzeitigen Einfluss von Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildeten Einfach-Schwefeleisens, welcher nicht in Cyaneisen übergeht, wird bei der Regeneration in Oxydul übergeführt und steigert die Aufnahmefähigkeit der Masse für Cyan, wie Buhe[155]) schon annahm.

Ebenso sind an Einfach-Schwefeleisen reiche Massen im stande, grosse Mengen Cyanwasserstoff aufzunehmen, während sowohl Eisen-

oxydhydrat als auch Anderthalbfach-Schwefeleisen durchaus nicht mit dem letzteren reagieren. Dies ist auch durch Versuche erwiesen, die Leybold[156]) mit Dauberscher Masse anstellte.

Er fand, dass frische Masse reinen Cyanwasserstoff überhaupt nicht aufnahm, wogegen eine lebhafte Absorption eintrat, sobald die Masse vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden war. Auf seine Untersuchungen gestützt, empfahl er, den Cyangehalt der Masse zu erhöhen, indem man sie recht lange im ersten Reiniger lassen solle. Die Reduktion des Eisenoxydhydrates durch Schwefelwasserstoff nimmt aber keine grossen Dimensionen an, und da Anderthalbfach-Schwefeleisen Cyanwasserstoff nicht absorbiert, erscheint der Vorschlag ziemlich aussichtslos.

Ein Teil des in der Masse abgeschiedenen Cyans geht stets in Rhodan über, welches sich in Form von Rhodanammonium vorfindet. Die Ursache dieser Rhodanbildung ist nach den Untersuchungen Leybolds (l. c.), Burschells[157]), Knublauchs[158]) u. a. vornehmlich in der Anwesenheit von Ammoniak bei der Trockenreinigung zu suchen. Man nimmt an, dass aus dem freien Schwefel der Masse und dem Schwefelammonium sich Ammoniumpolysulfide bilden, die sich mit Cyanwasserstoff zu Rhodan umsetzen.

Es scheint aber dies nicht der eigentliche Grund der Rhodanbildung zu sein. Man hat neuerdings gefunden, dass bei Zusatz von Luft zum Gas vor der Reinigung häufig eine bedeutende Vermehrung des Rhodanammoniums der Masse eintritt, während der Gehalt an Ferrocyaneisen entsprechend herabgedrückt wird.

Ganz einwandfrei und in allen Fällen konnte zwar dieser Einfluss der Luft noch nicht nachgewiesen werden, doch ist als sicher anzunehmen, dass gleichzeitiges Auftreten von Luft und Ammoniak im Gas die Bildung von Rhodanverbindungen in der Reinigungsmasse ausserordentlich begünstigt. Eine Stütze für diese Anschauung kann man wohl finden in dem reichlichen Vorkommen von Rhodanammonium in solchen Massen, die zur Reinigung von Kokereigasen gedient haben, da letztere meist recht lufthaltig sind.

Durch wiederholten Gebrauch reichern sich die Massen immer mehr an Schwefel, Berliner Blau und Ammoniaksalzen an und verlieren infolge des geringer werdenden Gehalts an wirksamem Eisenoxyd allmählich ihren Reinigungswert.

Einige Analysen mögen diesen Prozess veranschaulichen. Eine Masse der Berliner Gaswerke[159]) enthielt:

Wie viel Mal gebraucht?	3	6	9	11
Schwefel	32,40	41,01	44,41	47,32
Eisenoxyd	21,10	18,85	12,26	9,22
Eisenoxydul	6,36	5,39	3,63	4,44
Ferrocyan und Ammonium	7,88	9,29	12,39	13,37
	0,46	0,40	0,57	0,59
Ammoniumsulfat	1,86	2,12	2,30	2,43
Ammoniumrhodanid	0,27	0,15	0,10	0,09
Sand und Ton	8,16	4,63	3,77	3,55
Kalk, Alkalien etc.	2,01	1,92	1,46	1,50
Schwefelsäure an Kalk geb.	0,32	0,34	0,33	0,30
Holz und Hydratwasser	19,18	18,90	18,78	17,19

Schliesslich sind die Massen so eisenoxydarm geworden, dass ihre Anwendung zum Reinigen des Gases keinen Vorteil mehr bringt, man entfernt sie daher aus dem Betriebe und gibt sie an chemische Fabriken ab, von denen sie auf Cyanverbindungen verarbeitet werden.

Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen zeigten beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung der Masse	Wasser	Schwefel	Berliner Blau	Rhodanammonium	Ammoniak	Analytiker
Alte Luxmasse	26,52	29,95	2,27	3,78	1,66	Leybold
Daubermasse	24,72	27,82	2,70	8,06	2,82	„
Daubermasse	29,84	29,58	4,86	7,19	1,01	„
Schröder u. Stadelmann	16,48	28,48	4,26	6,58	2,84	„
Mattonimasse	26,36	28,26	5,40	2,41	0,41	„
Gutes Rasenerz	26,00	25,04	10,32	2,24	0,38	„
Deikemasse	lufttrocken	44,84	5,89	nicht	bestimmt	E. Schilling
Daubermasse	„	42,02	7,03			
Mattonimasse	„	46,62	4,87			„
Luxmasse	„	53,69	7,29			„
Nr. 1	„	41,15	14,06	0,068	0,596	Knublauch
„ 2	„	36,10	13,61	1,29	2,66	
„ 3	„	30,27	13,56	0,44	2,62	„
„ 4	„	38,35	11,85	2,63	1,54	„
„ 5	„	35,37	10,58	3,27	1,56	„
„ 6	„	30,15	10,33	4,20	2,55	„
„ 7	„	33,57	9,06	4,41	3,26	„
„ 8	„	28,38	8,57	6,96	2,48	„
„ 9	„	32,10	8,10	6,15	5,51	„
„ 10	„	32,30	3,38	13,75	5,49	„

Diese Analysen zeigen übrigens gleichzeitig den Einfluss des Ammoniaks auf die Rhodanbildung, doch kann man nicht sagen, dass

dieser in allen Fällen ein der Rhodanbildung günstiger ist, manchmal steigt der Rhodangehalt ganz unverhältnismässig, während der Ammoniakgehalt gleich geblieben oder gar gefallen ist, wie Nr. 8, 9 und 10 der Tabelle besonders deutlich zeigen. Man kann daher durchaus nicht, wie es vielfach geschieht, behaupten, dass ammoniakreiche Massen stets rhodanreich sein müssten, dies wird auch bestätigt durch eine Mitteilung der Firma Kunheim & Co., Berlin [160]), auf Grund des Studiums von weit über 1000 Massen, welche in deren Laboratorium im Lauf der Jahre untersucht wurden.

Der Blaugehalt der Massen steigt nach den Analysen der Tabelle also bis zu 14% der Trockensubstanz, man ist aber im allgemeinen recht zufrieden, wenn er 11—12% erreicht. Es ist daher verschiedentlich angestrebt worden, die Absorptionsfähigkeit der Massen für Cyanwasserstoff zu erhöhen.

Eines der ersten Verfahren zu diesem Zweck wurde von G. de Vigne im D.R.P. Nr. 27297 angegeben und besteht darin, das Gas durch ein Gemenge von Eisenfeilspänen oder Eisenoxydulsalzen mit Schwefel, Phosphor oder Selen und alkalischen oder erdalkalischen Hydraten oder Karbonaten, speziell krystallisiertem Natriumkarbonat, streichen zu lassen. Die Mischung wird nachher mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation gebracht oder auf Blau gefällt.

Hornig will nach D.R.P. 68833 der Masse Eisenoxydul- oder Eisenoxydsulfat, Schwefelsäure, Mangansuperoxyd oder dergl. zusetzen, um etwa mit in die Reiniger gelangendes Ammoniak zu binden. Er geht nämlich von der Ansicht aus, dass Cyanammonium nicht mit der Masse ohne weiteres reagiere, sondern erst zerlegt werden müsse. Mit dieser Meinung steht er wohl völlig isoliert da; man nimmt im Gegenteil heute allgemein an, dass Ammoniak die Absorption sowohl des Schwefelwasserstoffs als auch des Cyans günstig beeinflusse und dies ist durch zahlreiche Untersuchungen bewiesen worden.

Viel aussichtsreicher ist das Verfahren von H. Drehschmidt, D.R.P. Nr. 88614, nach welchem ein Gemenge von Erdalkalikarbonaten, speziell Magnesia und Eisenoxyd zur Absorption des Cyanwasserstoffs angewandt wird. Wie wir sahen, wird Eisenoxyd allein durch Schwefelwasserstoff in Anderthalbfachschwefeleisen übergeführt, das nicht im stande ist, Cyanwasserstoff aufzunehmen. Dass frische Massen dennoch gewisse Mengen des letzteren absorbieren, liegt an der Anwesenheit kleiner Quantitäten Eisenoxydul in den käuflichen Erzen und an der Bildung von etwas Einfachschwefeleisen unter dem Einflusse im Gase vorhandenen Ammoniaks.

Mischt man nun dem Eisenoxyd recht innig genügende Mengen Erdalkali oder Erdalkalikarbonat bei, so wird dasselbe durch Schwefelwasserstoff direkt und vollständig in Einfachschwefeleisen übergeführt:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 3H_2O,$$

und dieses kann durch Cyanwasserstoff völlig in Cyandoppelsalz umgewandelt werden.

Man leitet daher das cyanhaltige Gas so lange durch die Masse, wie noch Cyanwasserstoff absorbiert wird. Ist sie ausgebraucht, so darf man sie nicht regenerieren, da sonst eine weitgehende Rhodanbildung eintreten würde. Die Masse verlässt demnach schon nach einmaligem Gebrauch den Betrieb und wird sogleich auf nutzbare Cyanverbindungen verarbeitet.

Die Herstellung der Massen erfolgt, indem man Eisensalzlösungen mit Magnesiamilch, Kalkmilch oder dergl. fällt, und man wendet, um von vornherein möglichst oxydulreiche Massen zu erhalten und damit die Abscheidung freien Schwefels zu beschränken, zweckmässig Eisenoxydulsalzlösungen an. Uebrigens ist auch die Benützung anderer Schwermetalle, z. B. Mangan, Zink und ähnlicher, gleichfalls im Patente zur Cyanabsorption vorgesehen.

Anfangs wurden die ausgebrauchten Gasreinigungsmassen nur auf Schwefel verarbeitet. Man unterwarf sie entweder der Destillation mit gespanntem Wasserdampf zur Gewinnung elementaren Schwefels oder röstete sie ab und stellte aus den Röstgasen, dem Schwefeldioxyd, Schwefelsäure her.

Von Laming[161]) u. a. wurde die Verarbeitung der Massen auch wohl mit der des Gaswassers vereinigt zur Erzielung von Ammoniumsulfit resp. Ammoniumsulfat.

Im Laufe der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts begann man darauf, Berliner Blau und andere Cyanverbindungen aus den Massen zu gewinnen; E. Pelouze[162]) teilt z. B. 1867 mit, dass die Pariser Gaswerke ihre Massen an Berliner-Blau-Fabriken verkauften, und um die gleiche Zeit nahm auch Kunheim-Berlin die Verarbeitung der Massen auf Cyanverbindungen auf. Nach Beilsteins[163]) Bericht wurden dieselben zur Entfernung der löslichen Verbindungen (Ammoniaksalze) mit Wasser ausgelaugt und darauf das Cyan mit Kalk als Ferrocyancalcium gewonnen. Den Rückstand röstete man auf Schwefeldioxyd ab und verwandte ihn wieder zur Gasreinigung.

M. G. Valentin schlug nach seinem E.P. Nr. 3908 vom 12. November 1874 vor, die ausgelaugten Massen mit wässerigen Suspensionen

von Calcium- oder Magnesiumkarbonat zu kochen. Die Lösungen werden filtriert und aus ihnen nach dem Ansäuern Berliner Blau mit Eisensalzen gefällt.

Die Anwendung von Kalkhydrat ist wieder Gegenstand der Verfahren von R. v. Gladis, D.R.P. Nr. 7001 (1878), und von Spence, E.P. Nr. 1418 (1877). Man laugt die Massen mit Wasser aus, trocknet sie und mischt ihnen das halbe Gewicht an zu Pulver gelöschtem Aetzkalk zu. Das Gemenge wird mit Wasser von 70° C. systematisch extrahiert, die Lösung angesäuert und mit Eisenchlorid gefällt. Nun erhitzt man die Masse mit Wasser zum Sieden und scheidet aus der filtrierten, Calciumpolysulfide enthaltenden Flüssigkeit durch Zusatz von Säure den Schwefel aus. Die Masse wird wiederum zur Gasreinigung benützt. Ein ähnliches Verfahren ist auch von Gerlach[164]) beschrieben worden.

Nach Kunheim und Zimmermanns D.R.P. Nr. 26884 werden ausgebrauchte Gasreinigungsmassen durch Wasser von löslichen Salzen und nach dem Trocknen durch Schwefelkohlenstoff oder dergl. von freiem Schwefel befreit. Darauf mengt man sie mit gemahlenem Aetzkalk und erhitzt in geschlossenen Gefässen unter Umrühren auf 40 bis 100° C. Nun laugt man mit Wasser aus und lässt die gewonnene Lösung aufkochen, wobei das schwerlösliche Doppelsalz $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ ausfällt. Dieses wird durch weitere Kalkzugabe in Ammoniak und leicht lösliches Calciumferrocyanür, $Ca_2Fe(CN)_6$ zerlegt und das letztere auf Berliner Blau verarbeitet.

Beabsichtigt man die Darstellung von Kaliumeisencyanür, so fügt man der Ferrocyancalciumlösung Kaliumchlorid zu und fällt dadurch schwerlösliches Ferrocyancalciumkalium, $CaK_2Fe(CN)_6$. Letzteres lässt sich leicht mit Kaliumkarbonat in Ferrocyankalium und Calciumkarbonat überführen:

$$CaK_2Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = K_4Fe(CN)_6 + CaCO_3.$$

Auf diese Weise ersetzt man die Hälfte des teuren Kaliumkarbonats durch das viel billigere Kaliumchlorid.

Von O'Neill und Johnson[165]), Mohr[166]), Grüneberg[167]) u. a. ist empfohlen worden, statt Erdalkalien Natronlauge zur Extraktion des Ferrocyans aus den Massen anzuwenden, doch erleidet man bei Ausführung dieser Vorschläge grosse Verluste an Aetznatron, da weit mehr als die theoretisch erforderliche Menge zur Erzielung des verlangten Effekts notwendig ist, auch muss man die Massen unbedingt vorher mit Schwefelkohlenstoff oder dergl. von Schwefel befreien, was den Prozess gefährlich und kostspielig macht.

Esop[168]) will beide Verfahren kombinieren, indem er Kalkhydrat und Natriumsulfat gleichzeitig anwendet und nach A. Sternberg[169]) soll man die Massen mit starkem Salmiakgeist extrahieren. Von allen diesen Prozessen hat sich aber wohl keiner in solchem Umfange eingeführt wie die Behandlung der Massen mit Kalk, und letztere wird hauptsächlich zur Gewinnung der Cyanverbindungen angewandt.

Neuerdings haben dann Donath und Ornstein ein Verfahren ausgearbeitet, das ihnen unter D.R.P. Nr. 110097 geschützt wurde. Sie behandeln die von löslichen Salzen und Schwefel befreite Masse mit Salzsäure der Konzentration 1 : 3 und entziehen ihr auf diese Weise alles freie Eisenoxydhydrat. Aus dem Rückstande wird darauf durch Extraktion mit starker, roher Salzsäure das Berliner Blau gelöst und zur Gewinnung des letzteren die klare Lösung mit Wasser versetzt.

Auf einem ganz anderen Wege will Marasse nach D.R.P. Nr. 28137 das Cyan aus den Massen gewinnen. Er beabsichtigt, dasselbe völlig in Rhodan überzuführen, und behandelt zu diesem Zwecke die Massen bei Temperaturen über 100° C. mit Kalkmilch unter Druck, es soll eine fast quantitative Ausbeute erzielt werden.

Das Verfahren wurde von Hölbling[170]) geprüft, doch fand dieser, dass selbst bei 3 Atmosphären Ueberdruck und vielstündiger Einwirkung stets noch 28 bis 36% des Cyans als Ferrocyan vorhanden waren. Bei einer späteren Untersuchung[171]) stellte er dann fest, dass mit wässerigen Lösungen von Schwefelbaryum bei Gegenwart von Schwefel und unter 3 Atmosphären Ueberdruck eine quantitative Umsetzung des Ferrocyans in Rhodan herbeigeführt werden könne. Zur Zeit ist dem Verfahren nur wenig Wert beizumessen, da Rhodanverbindungen wenig begehrt und schlecht bezahlt werden.

Die Gewinnung des Cyans aus den Destillationsgasen mit trockenen Eisenreinigungsmassen besitzt sehr grosse Nachteile. Ihr Endprodukt, das Rohmaterial zur Herstellung der Cyanverbindungen, enthält verhältnismässig geringe Mengen Ferrocyan und neben diesem einen grossen Ballast von freiem Schwefel, Sägespänen u. dergl., welcher die Verarbeitung ausserordentlich erschwert.

Geringe Unachtsamkeiten bei Behandlung der Massen vornehmlich während der Regeneration rächen sich durch eine gesteigerte Bildung geringwertigen Rhodans und zudem wird bei der Eisenreinigung nicht einmal aller im Gase enthaltene Cyanwasserstoff gewonnen. Bei seiner schon citierten Untersuchung zeigte Leybold, dass in der Trockenreinigung nur ca. 50 bis 70% des Gesamtcyanwasserstoffs zurückgehalten würden, während der Rest teils vom Gas-

wasser absorbiert werde, teils im Gase bleibe. Dieser Rest übt nun sehr schädigende Wirkungen aus, indem er Gasbehälter, Gasmesser etc. energisch angreift unter Bildung von Berliner Blau. Es war daher nicht nur der direkte Gewinn, sondern auch der durch Schonung der Apparatur zu erreichende, welcher die möglichst vollständige Entfernung des Cyanwasserstoffs aus dem Rohgase lohnend erscheinen liess. Dass diese auf dem Wege der Trockenreinigung nicht zu erzielen war, sah man sehr bald ein und bemühte sich darum, nasse Verfahren zu diesem Zwecke ausfindig zu machen.

Schon 1875 schlug ein Ungenannter[172]) vor, das Rohgas mit in Wasser suspendiertem Eisenoxydhydrat zu waschen. Das ammoniakalische Wasser enthalte nach der Operation Ferrocyanammonium, welches von dem suspendierten Schwefeleisen getrennt und gewonnen werden könne.

Durch Vernon Harcourt[173]) wurde im gleichen Jahre ein ähnlicher Prozess praktisch erprobt. Viel Erfolg kann derselbe nicht gehabt haben, da Eisenoxydhydrat nur bei Gegenwart von Ammoniak und auch dann nur langsam Cyanwasserstoff absorbiert, gemäss der erst allmählich eintretenden Reduktion.

Dagegen war 1880 in Croix, Nordfrankreich, ein Verfahren von Ortlieb und Müller[174]), D.R.P. Nr. 9409, zur Absorption von Cyan aus Gasen in Betrieb, welches gute Resultate lieferte. Es handelte sich hier nicht um Gase der Steinkohlendestillation, sondern um solche, die durch Zersetzung von Trimethylamindämpfen in glühenden Röhren nach dem Vorschlage von Wurtz[175]) erhalten worden waren. E. Willm[176]) berichtet darüber, dass diese Gase mit einer Suspension von Eisenoxydulhydrat in Alkalilauge gewaschen wurden, und dass man auf diese Weise Ferrocyanalkalien darstellte.

Einige Jahre danach wandte Knublauch dies Verfahren zur Absorption des Cyanwasserstoffs aus Gasen der trockenen Destillation an und erhielt darauf das D.R.P. Nr. 41930, datiert vom 18. August 1886.

Sein Vorschlag geht dahin, dass das Gas mit einer Waschflüssigkeit in Berührung gebracht werde, die einerseits eine Base (Alkali, Ammoniak, Erdalkali, Magnesia oder Karbonate derselben), andererseits ein Oxyd oder Hydrat eines Schwermetalls (Eisen, Mangan oder Zink) enthält. Auf 1 Molekül Cyan soll man 1 Molekül der Base und weniger als 1 Molekül des Metalloxyds anwenden. Auf diese Weise will er ausschliesslich wasserlösliche Ferrocyanverbindungen erhalten.

Sein Verfahren wurde versuchsweise im Gaswerksbetriebe, z. B. in Rixdorf, angewandt, doch gelangte es nicht in Aufnahme, da man

mit grosser Hartnäckigkeit darauf bestand, nur wasserlösliche Ferrocyanverbindungen zu erzielen, was mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ausserdem war der derzeitige Preis für Cyanverbindungen nicht hoch genug, um grössere Anstrengungen lohnend erscheinen zu lassen.

In England wurde Knublauchs Verfahren von W. Foulis eingeführt, der es sich unter E.P. Nr. 9474 vom 18. Mai 1892 schützen liess. Dieser benützt Soda- oder Pottaschelösung, in welcher Eisenkarbonat suspendiert ist. Zur Herstellung der Waschflüssigkeit gibt er z. B. folgende Anweisung: 25 l Eisenchlorürlösung (150 Fe pro 1 l) werden in eine Lösung von 7,5 kg Soda (98 %ig) in 150 l Wasser gegeben. Nach dem Absitzen entfernt man die Natriumchloridlösung und fügt 13,5 kg Soda nebst 200 l Wasser hinzu. Mit der so erhaltenen Suspension werden Kolonnenwascher, Bürstenskrubber oder ähnliche Apparate beschickt; das zur Waschung gelangende Gas soll ammoniakfrei sein.

Die Fällung des Eisenoxyduls ausserhalb der Absorptionsapparate gestattet allerdings, eine von Kochsalz u. a. freie Suspension anzuwenden, doch tritt bei dieser Operation stets eine Oxydation des Eisenniederschlags ein, die schädlich auf den Prozess wirkt.

Knublauch hat in richtiger Erkenntnis dieser Thatsache daher vorgeschlagen, die Mischung des Alkalis mit der Eisensalzlösung unmittelbar im Absorptionsapparat vorzunehmen.

Neuerdings sind von J. Rutten[177]) Betriebsresultate veröffentlicht worden, die man in Amsterdam mit dem Foulis-Verfahren erzielt hat, und dasselbe bewährt sich nach ihm dort ausgezeichnet. Uebrigens bemerkt er dazu, dass im Gegensatz zu Foulis' Ansicht (die auch schon vor jenem von Knublauch ausgesprochen wurde) Ammoniak den Prozess nur günstig beeinflusse.

Rowland benützt nach seinem Am. P. Nr. 465 600 ausschliesslich Ammoniak im Verein mit Eisenoxydulverbindungen zur Absorption des Cyanwasserstoffs, indem er dem zur Waschung des Gases verwendeten Wasser so viel Eisenoxydulsalz zusetzt, dass nur lösliches Ferrocyanammonium gebildet wird. Die erzielten Ferrocyanammoniumlösungen werden mit Kalkhydrat in Ferrocyancalcium und Ammoniak übergeführt und das erstere in der schon von Kunheim und Zimmermann vorgeschlagenen Weise mit Kaliumchlorid und Kaliumkarbonat in Ferrocyankalium verwandelt.

Die vorstehend skizzierten Verfahren haben alle die Gewinnung des Cyans in wasserlöslicher Form zum Gegenstand. Diese ist aber,

wie schon gesagt, nur schwierig zu erreichen, da sich fast immer auch unlösliche Verbindungen oft in überwiegender Menge bilden, die dann gesondert aufbereitet werden müssen.

Durch Bueb ist daher nach D.R.P. Nr. 112459 vorgeschlagen worden, von vornherein nur auf die Gewinnung unlöslicher Ferrocyanverbindungen hinzuarbeiten. Zu diesem Zwecke ändert er das von Knublauch angegebene Verhältnis des Schwermetalloxyds zum Cyanwasserstoff und wendet das erstere im Ueberschuss an, wobei er als Base, wie auch schon von Knublauch vorgeschlagen, nur das im Gas ursprünglich vorhandene Ammoniak benützt.

Während man bis dahin (mit alleiniger Ausnahme Rowlands) die Gewinnung des Cyans erst nach erfolgter Absorption des Ammoniaks vornahm, verlegt Bueb dieselbe an den Anfang des Reinigungsprozesses, wo das Gas noch die Hauptmenge seines Ammoniaks enthält. Zur Waschung bedient er sich einer kaltgesättigten Eisenvitriollösung mit ca. 280 g Eisenvitriol im Liter Flüssigkeit und wendet liegende Skrubber mit rotierender Füllung (ähnlich dem Standard Washer) an, die direkt auf die Teerscheider folgen. Die ersten Kammern dieser Skrubber sind mit benzolhaltigem Anthracenöl gefüllt, welches dem Gase die letzten Teerreste entzieht, so dass es teerfrei, aber noch warm mit der Eisenvitriollösung in Berührung kommt.

Das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff des Gases wirken nun auf das Eisensulfat unter Bildung von Ammoniumsulfat und Einfachschwefeleisen. Das Schwefeleisen setzt sich mit dem Cyanwasserstoff des Gases unter Einwirkung überschüssigen Ammoniaks zu einer schwerlöslichen Ferrocyanammonium-Ferrocyaneisenverbindung um, die als braungelber Schlamm gewonnen wird, doch bleibt meistens ein geringer Teil in der Flüssigkeit gelöst.

Die schlammige Masse enthält gesättigt so viel Cyan, wie 18 bis 20 % Ferrocyankalium oder 12,2 bis 13,5 % Berliner Blau entspricht. Um das noch in Lösung befindliche Cyan ebenfalls in die unlösliche Verbindung überzuführen, kocht man den Schlamm nach Zusatz von etwas Eisenvitriollösung und gewinnt dabei noch das vom Wasser absorbierte Ammoniak resp. Ammoniumkarbonat. Darauf wird der Schlamm in Filterpressen abgepresst und die Ammoniumsulfatlösung den Schwefelsäuresaturationskästen zugeführt.

Die Presskuchen enthalten Cyan entsprechend ca. 30 % Berliner Blau oder 44 % Ferrocyankalium und können infolge ihrer Hochwertigkeit weite Frachten vertragen. Sie lassen sich nach einfachsten Methoden in nutzbare Ferrocyanverbindungen überführen und in Taucha

soll ein Verfahren in Anwendung stehen, nach welchem direkt Cyanverbindungen daraus gewonnen werden.

Auch ist neuerdings Feld[178]) eine Methode patentiert worden, D.R.P. Nr. 141024, die unter Anwendung von Quecksilberchlorid die Umwandlung von Eisencyanverbindungen in Cyanverbindungen ermöglichen soll.

Buebs Verfahren hat sich sehr schnell besonders in Gaswerken eingebürgert und zur Zeit arbeiten schon 15 Gasanstalten nach demselben, während es für eine Anzahl weiterer in Vorbereitung ist.

Es ist hier nicht der Ort, über die Berechtigung der verschiedenen Patentansprüche auf die geschilderten Verfahren zur Gewinnung der Cyanverbindungen aus Gasen der trockenen Destillation zu streiten, doch kann der unbefangene Beobachter sich nicht des Eindrucks erwehren, dass alle im Grunde genommen auf dem Gedanken beruhen, der dem Knublauchschen Patent resp. dem Verfahren von Ortlieb und Müller zu Grunde liegt. Jedenfalls kann man die Frage der Absorption des Cyanwasserstoffs in Form von Ferrocyan aus den Destillationsgasen heute als völlig gelöst betrachten, das ist für uns das Wichtigste, und des ferneren muss man eingestehen, dass der von Bueb zu diesem Zwecke vorgeschlagene Prozess durch seine Einfachheit, Billigkeit und vorzügliche Wirkungsweise nicht wenig zu ihrer Lösung beigetragen hat.

Während nach den vorstehend geschilderten Verfahren der Cyanwasserstoff des Gases in Form von Eisencyanverbindungen gewonnen wird, ist vielfach, hauptsächlich von seiten englischer Fachmänner vorgeschlagen worden, denselben völlig in Rhodan überzuführen. Da der Chemismus aller dieser Prozesse im grossen und ganzen der gleiche ist, wird es wohl genügen, nur eines der Verfahren zu betrachten.

Das neueste derselben ist in dem E.P. Nr. 8166 vom 8. April 1903 von Carpenter und Somerville beschrieben und beruht darauf, dass man den Cyanwasserstoff mit Hilfe von Magnesiumsulfidlösung als Rhodanmagnesium absorbiert. Zur Darstellung dieser Lösung behandelt man eine wässerige Suspension von Magnesiumoxyd und Schwefelblumen in der Kälte mit Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, die jedoch kohlensäurefrei sein müssen, und wäscht das cyanwasserstoffhaltige, ammoniakfreie Gas mit dieser gesättigten Lösung, bis alles Magnesiumsulfid in Magnesiumrhodanid übergeführt ist. Der Sättigungspunkt ist daran zu erkennen, dass die gelbliche Lösung farblos wird. Letztere wird nun durch Filtration von überschüssigen Schwefelblumen befreit und zur Krystallisation

gebracht oder auf andere Rhodansalze in bekannter Weise verarbeitet.

Wie schon des öfteren betont, hat es aber zur Zeit gar keinen Zweck, irgendwelche Anstrengungen zur Gewinnung von Rhodanverbindungen zu machen, und die Verfahren werden daher wohl kaum in der Praxis Anwendung finden.

Die Herstellung von Ferrocyanalkalien, welche durch Knublauch, Foulis, Bueb u. a. so bedeutend erleichtert und verbessert worden, ist heute aber auch nicht mehr das erstrebenswerteste Ziel. Noch in den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden ca. 95% der gesamten Ferrocyansalzproduktion als solches resp. als Berliner Blau verwendet, wie Leybold mitteilt, und nur 5% derselben verwandelte man in Cyankalium. Dies änderte sich jedoch völlig durch Einführung des Mac Arthur Forrest-Prozesses zur Extraktion des Goldes mit Hilfe von Cyankalium aus schlichförmigen, armen Erzen, den sogenannten Tailings. Der Verbrauch an Cyankalium hob sich durch die Eröffnung dieses neuen Verwendungsgebietes ganz ungemein. Während im Jahre 1890 nur ungefähr 125 Tonnen (à 1000 kg) Cyankalium verbraucht wurden, schlägt Beilby (nach seinem Vortrage auf dem Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin im Juni 1903) den Weltkonsum heute auf jährlich 5500 Tonnen an, also auf das Vierundvierzigfache des früheren Verbrauchs.

Es ist daher nur natürlich, dass heute ein wesentlich höherer Prozentsatz an Ferrocyanalkalien in Cyanalkalien umgewandelt wird. Nun hat man die synthetischen Methoden der Cyaniddarstellung, vornehmlich die Umwandlung des Ammoniaks, mittlerweile so weit vervollkommnet, dass das mit ihrer Hilfe dargestellte Cyanid dem aus Ferrocyanalkalien erzeugten starke Konkurrenz macht. Sind die Bedingungen zur Herstellung des letzteren nicht sehr günstige, so ist die Rentabilität der darauf basierenden Betriebe vielfach in Frage gestellt, weil die synthetischen Prozesse ein einfacheres Arbeiten gestatten und hauptsächlich den Umweg über Ferrocyanverbindungen vermeiden.

Nun ist jedoch in neuester Zeit von Walter Feld im D.R.P. Nr. 141624 ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe der in den Gasen der trockenen Destillation enthaltene Cyanwasserstoff als solcher resp. in Form von Cyaniden gewonnen werden soll.

Felds Verfahren basiert darauf, dass Cyanwasserstoff aus Gasen mit Hilfe von Lösungen absorbiert wird, die neutrale oder basische Karbonate, Hydrate oder Oxyde von Magnesium, Zink, Aluminium,

Mangan oder Blei entweder für sich oder gemischt oder in Mischung mit Oxyden, Hydraten oder Karbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden enthalten. Die Gase werden vorher durch Waschung mit einer heissen Lösung eines basischen Magnesiumsalzes von Kohlendioxyd befreit. Ebenso soll der Schwefelwasserstoff zuvor durch Waschen mit heissen, sauren Lösungen oder Suspensionen von Eisenoxyd, Manganoxyd oder Bleiverbindungen oder mit heissen, neutralen oder basischen Lösungen bezw. Suspensionen von Mangan-, Blei- oder Zinkverbindungen entfernt werden.

Die kalte, mit Cyan gesättigte Lösung wird zur Gewinnung des Cyanwasserstoffs entweder direkt oder nach Zusatz von Magnesium-, Aluminium-, Zink-, Blei- oder Mangansalzen aufgekocht und gibt dabei ihren Cyanwasserstoff rein und quantitativ in Gasform ab, so dass man denselben nur in geeigneter Weise zu absorbieren braucht, um gebrauchsfertige Cyanide zu erhalten.

Dieser neue, von den bisherigen so gänzlich verschiedene Prozess ist von Feld[179]) auch zur Analyse von Cyanverbindungen angewandt und eingehend beschrieben worden. Unseres Wissens hat er bis jetzt keine Verwendung in der Praxis gefunden, daher man sich vorläufig noch jeden Urteils darüber enthalten muss.

Es erübrigt nun noch, einiger Vorschläge zu gedenken, die zur Ueberführung der geringwertigen Rhodanverbindungen in Ferrocyanverbindungen etc. gemacht worden sind. Wie wichtig diese Frage ist, zeigt schon die Ausschreibung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses[180]), nach welcher 1877 ein Preis von 1000 Mark und die silberne Denkmünze ausgeworfen wurde für eine einfache Methode zur Umwandlung von Rhodankalium in Cyankalium.

Alander[181]) will Rhodanammonium mit seinem doppelten Aequivalent an Kaliumkarbonat, Kohle und Eisenfeile mischen und das Ganze, mit Oel angemengt, in Eisentiegeln bis zur Rotglut erhitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit einer wässerigen Suspension von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat ausgelaugt und soll 40 bis 60% des angewandten Rhodanammoniums in Form von Ferrocyankalium ergeben, das nach bekannten Methoden auf Cyankalium verarbeitet werden kann.

Von Sternberg wird nach D.R.P. Nr. 32892 empfohlen, gelöstes Rhodansalz mit dem doppelten Gewicht der zur Schwefeleisenbildung notwendigen Menge Eisenfeile und dem doppelten Gewicht des zur Ferrocyanbildung erforderlichen Eisenoxydulhydrats in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven bis auf 110 bis 120° C. zu erhitzen. Nach 12 Stunden sollen 80% des Rhodans in Ferrocyan ver-

wandelt sein. Gasreinigungsmasse soll man vor der Verarbeitung mit Eisenfeile mischen und mit Eisenvitriollösung begossen an der Luft ausbreiten, wodurch die Rhodanverbindungen in Berliner Blau übergehen sollen.

Nach einem Verfahren der United Alkali Company Lim., D.R.P. Nr. 97896 lässt man Lösungen von Rhodansalzen in heisse Salpetersäure tropfen. Der Schwefel des Rhodans wird dabei zu Schwefelsäure oxydiert, die in der Destillierblase zurückbleibt, und den überdestillierenden Cyanwasserstoff absorbiert man in der Vorlage mit Wasser o. dergl.

Weiter hat Lüttke nach D.R.P. Nr. 89607 vorgeschlagen, Rhodansalze durch Erhitzen mit Zinkstaub zu entschwefeln und gibt an, dass beispielsweise ein Gemenge von 97 kg Rhodankalium mit 65 kg Zinkstaub verwendet werden soll, dem man noch 1 bis 2% Aetzkali zusetzt.

Viel Anwendung haben diese Verfahren wohl kaum gefunden, da sie zu umständlich und teilweise auch zu kostspielig sind. Durch die Ausbildung der Cyangewinnungsmethoden sind sie auch gegenstandslos geworden.

Für die Extraktion des Goldes, die Herstellung galvanischer Metallüberzüge u. dergl. steht Cyankalium jetzt in hinreichender Menge und zu billigem Preise zur Verfügung, so dass eine Umwandlung des Rhodans in letzteres nur gewinnbringend erscheint, wenn sehr einfache und sehr billige Verfahren dafür vorhanden sind.

Zum Schlusse sei einer interessanten Ferrocyanverbindung gedacht, welche stets in den Endprodukten der Cyangewinnungsprozesse aus Gasen der trockenen Destillation auftritt, des Carbonylferrocyans.

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Fabrikation von Ferrocyankalium in Croix erhalten worden waren, gewann J. A. Müller[182]) 1884 durch Fällung mit Eisenchlorid in saurer Lösung ein sehr violettstichiges Berliner Blau und konnte dasselbe nach Umsetzung mit Kalilauge durch vorsichtige, fraktionierte Fällung mit Eisenchlorid in Berliner Blau und einen ausgesprochen violetten Farbstoff trennen, dessen Untersuchung die Zusammensetzung $Fe''' Fe'' (CN)_5 CO$ ergab.

Gleichzeitig mit Müller erhielt auch Schützenberger[183]) diesen Körper aus unreinem Cyankalium, welches aus Gasreinigungsmassen stammte, doch war die Menge zu gering, um eine Analyse zu ermöglichen.

Unabhängig von Müller und wahrscheinlich unbekannt mit

dessen Arbeiten stiess ferner Mahla[184]) auf das Carbonylferrocyaneisen bei der Untersuchung von Gasreinigungsmassen; er übersah aber den Kohlenoxydgehalt desselben und stellte seine Formel zu Fe‴ Fe″ $(CN)_5$ fest.

Müller[185]) hingegen erbrachte wie schon analytisch, so auch auf synthetischem Wege den Beweis der Richtigkeit für seine Auffassung dieses Körpers und stellte denselben durch Behandlung von Ferrocyankalium mit Kohlenoxyd dar.

Er wandte zu diesem Zweck eine Lösung von 200 g Ferrocyankalium in 1 l Wasser an und brachte sie mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Kohlenoxyd in Berührung. Nach mehrstündiger Einwirkung bei 15 bis 20° C. zeigten sich Spuren von Carbonylferrocyankalium und nach 30 Tagen hatte die Umsetzung den Betrag von $^1/_4$ % der angewandten Menge erreicht. In der gleichen Zeit wurden bei 60 bis 65° C. 4% umgewandelt und erst als er 3,2 Moleküle Kohlenoxyd[186]) anwandte, erhielt er eine Umsetzung von 98% des Ferrocyankaliums.

Die Bildung der Carbonylverbindung erklärt er durch folgende Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6 + CO + 2H_2O = K_3FeCO(CN)_5 + NH_3 + HCO_2K.$$

Auf Grund seiner Untersuchungen nimmt er an, dass unter gewöhnlichen Umständen die Reaktion zur Bildung des Körpers begrenzt sei:

$$4K_3FeCO(CN)_5 + 4H_2O = 3K_4Fe(CN)_6 + 4CO + Fe[HCO_2]_2 + 2NH_3.$$

Wird dagegen Ferrocyankalium mit einem Ueberschuss von Kohlenoxyd bis auf eine Temperatur von 130 bis 135° C. erhitzt, so tritt quantitative Umsetzung zu Carbonylferrocyankalium ein.

Die freie Carbonylferrocyanwasserstoffsäure[187]) wird aus ihrem gelben Kupfersalz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Beim Eindunsten ihrer Lösung im Exsikkator erhält man sie als farblose, blätterige Krystallmasse von adstringierendem Geschmack. Ihre Azidität und Neutralisationswärme[188]) ist ähnlich der der Ferrocyanwasserstoffsäure; sie treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus. Kocht man ihre wässerige Lösung, so wird viel Cyanwasserstoff entwickelt unter Abscheidung eines blauvioletten Niederschlags. Letzterer ergibt in Kalilauge gelöst Carbonylferrocyankalium und Carbonylferricyankalium, jedoch kein Ferrocyankalium, auch tritt keine Abscheidung von Kohlendioxyd oder Ameisensäure auf.

Charakteristisch ist für diese Gruppe von Ferrocyanverbindungen

neben dem violetten Eisenoxydsalz $Fe''' Fe'' CO(CN)_5$ vor allem das gelbe Kupfersalz $Cu_3Fe_2(CO)_2(CN)_{10}$, welches in Säuren unlöslich ist und sich sehr scharf von dem schmutzig rosafarbenen Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$ unterscheidet.

Zur Trennung [189]) der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure von der Ferrocyanwasserstoffsäure benützt man zweckmässig die verschiedene Löslichkeit ihrer Bleisalze in Wasser. Während das Bleisalz der ersteren leichtlöslich ist, fällt das der letzteren quantitativ aus, doch ist dabei zu beachten, dass stets etwas Carbonylferrocyanblei mit niedergerissen wird.

R. Gasch [190]) hat auf das grosse Färbevermögen des violetten Eisensalzes hingewiesen und empfohlen, dasselbe technisch zu gewinnen. Wir besitzen aber eine so grosse Auswahl gerade an violetten Farbstoffen, dass sich eine besondere Fabrikation dieses Körpers nicht lohnen würde, zumal die Mengen, in welchen er in den Cyanrohprodukten vorkommt, kaum 0,1% erreichen.

Um denselben aber doch nutzbar zu machen, hat Lindemann nach D.R.P. 112217 vorgeschlagen, ihn in Cyan- oder Ferrocyanverbindungen umzuwandeln. Zu diesem Zwecke fällt man die Mutterlaugen der Ferrocyankaliumfabrikation mit Eisenchlorid in saurer Lösung, zersetzt den Niederschlag mit Alkalien und bringt die filtrierte Lösung zur Trockne. Will man Cyanalkalien erzeugen, so erhitzt man den Trockenrückstand nach Erlenmeyer mit metallischem Natrium:

$$K_3FeCO(CN)_5 + 2\,Na = 3\,KCN + 2\,NaCN + Fe + CO.$$

Ferrocyanverbindungen soll man erhalten, indem man den Rückstand auf Eisenblechen ausbreitet und, mit Eisenpulver bedeckt, mässig erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgelaugt und das gebildete Ferrocyankalium durch Krystallisation aus der Lösung gewonnen.

Nachtrag.

Auf der Versammlung des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, welche in der Zeit vom 21. bis 25. Juni 1904 in Hannover stattfand, berichtete Drehschmidt [191]) über die Ergebnisse von Probevergasungen, die mit 68 westfälischen, schlesischen und englischen Gaskohlen in der Versuchsgasanstalt der städtischen Gaswerke Berlins ausgeführt worden waren. Zu den Versuchen diente ein Ofen mit zwei wagerechten Retorten, die in ihren Abmessungen mit den in Berlin üblichen Retorten übereinstimmten. Die Kohlen

wurden mit einem Feuchtigkeitsgehalte von 2% eingebracht und bei verschiedenen Temperaturen, wechselnder Chargengrösse und Abtreibedauer vergast. Neben der Ausbeute an Gas, Koke, Teer und Wasser fand auch das Auftreten des Ammoniaks und Cyans gebührende Berücksichtigung. Die bei jeder Kohle vorgenommene Bestimmung der Elementarzusammensetzung und des Aschengehaltes ermöglichte endlich, die gewonnenen Resultate zu interpretieren und sie auf die reine Kohlensubstanz zu beziehen.

Diese Untersuchungen sind wohl die umfangreichsten und eingehendsten, welche je mit Kohlen gemacht wurden, und da sie auch die Verteilung des Stickstoffs betreffen und den Einfluss der Vergasungsbedingungen erkennen lassen, so haben sie für das vorliegende Thema einen besonders hohen Wert. Die Wiedergabe des ganzen Tabellenmaterials würde hier allerdings zu weit führen, doch sei es gestattet, wenigstens die wichtigsten Zahlen und die Schlüsse, welche sich aus denselben ziehen lassen, mitzuteilen[1]).

Der Stickstoffgehalt der aschefreien Kohlensubstanz betrug:

bei westfälischen Kohlen . . .	1,42—1,85%
„ schlesischen Kohlen	1,02—1,76 „
„ englischen Kohlen	1,10—1,94 „

und bei der Vergasung gingen von demselben über:

	in		Gesamtsumme des
	Ammoniak	Cyan	nutzbaren Stickstoffs
bei westfälischen Kohlen	11,3—17,0%	2,3—4,2%	13,8—20,1%
„ schlesischen Kohlen	11,1—20,4 „	1,6—3,0 „	13,1—23,2 „
„ englischen Kohlen	11,2—25,0 „	1,7—4,4 „	13,4—27,0 „

Ordnet man die Untersuchungsresultate nach dem Stickstoffgehalte der Kohlen, so gelangt man zu dem überraschenden Ergebnis, dass im allgemeinen die in Ammoniak und Cyan verwandelte Stickstoffmenge bei westfälischen und englischen Kohlen mit steigendem Stickstoffgehalte fällt, wie folgende Zahlen zeigen:

Kohlen	% Stickstoffgehalt der Kohlensubstanz	% Stickstoff der Kohle in Ammoniak und Cyan übergeführt
westfälische	1,42	17,2
	1,49	20,1
	1,55	17,6
	1,58	19,6

[1]) Herr Professor Drehschmidt erlaubte mir freundlicher Weise die Benützung seiner Arbeit und möchte ich genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür aussprechen. D. Verf.

Kohlen	% Stickstoffgehalt der Kohlensubstanz	% Stickstoff der Kohle in Ammoniak und Cyan übergeführt
westfälische	1,61	19,6
	1,65	15,2
	1,78	15,7
	1,79	15,1
	1,85	15,2
englische	1,10	24,6
	1,26	22,2
	1,38	27,0
	1,44	22,3
	1,50	21,1
	1,54	19,2
	1,80	16,3
	1,81	16,5
	1,88	15,1
	1,93	15,5
	1,93	14,3

Eine vollkommene Regelmässigkeit ist allerdings nicht vorhanden, was man auch kaum erwarten konnte, doch tritt die Tendenz deutlich zu tage. Die schlesischen Kohlen zeigen dieses Verhalten nicht, die Quantität des in Ammoniak und Cyan umgewandelten Stickstoffs ist vielmehr ganz unabhängig von des letzteren Gesamtmenge. Das darf auch nicht wunder nehmen, da die schlesischen Kohlen einen ganz anderen Charakter haben, während die westfälischen und englischen viel Verwandtes besitzen. Auch für die folgenden Betrachtungen können nur die beiden letzten Kohlengruppen herangezogen werden, da die schlesischen Kohlen keine Gesetzmässigkeit erkennen lassen. Ob dies in ihrem Charakter liegt oder ob die Vergasungstemperatur nicht hoch genug war, lässt sich nur durch den Versuch entscheiden.

Wichtiger als die absolute Stickstoffmenge in der Kohlensubstanz ist das Verhältnis des entstandenen Wassers zum Volumen des Gases. Je höher der Wassergehalt des Gases ist, um so mehr steigt der Betrag an nutzbarem Stickstoff und zwar durch vermehrtes Ammoniakauftreten. Ausnahmen finden nur statt, wenn der Gehalt des Gases an nutzbaren Stickstoffverbindungen fällt, dann tritt das Ammoniak zurück, während die Cyanmenge steigt; die Gesamtmenge der nutzbaren Stickstoffverbindungen ist in diesem Falle geringer.

Beim Vergleiche verschiedener Kohlen miteinander machen sich diese Beziehungen nicht so deutlich geltend, wie wenn man die Re-

Laufende Nummer der Originaltabelle	% Stickstoff in der Kohlensubstanz	Vergasungstemperatur	Es entfallen cbm Gas auf 1 kg: Wasser	Es entfallen cbm Gas auf 1 kg: nutzbaren Stickstoffs	Auf 1 Teil nutzbaren Stickstoffs kommen Teile Wasser	Vom Gesamtstickstoff gehen über in: Cyan %	Vom Gesamtstickstoff gehen über in: Ammoniak %	Vom Gesamtstickstoff gehen über in: in Summa %	Cyan in % der Gesamtmenge des nutzbaren Stickstoffs
				englische Kohlen					
29	1,52	1015	?	100	?	2,8	17,4	20,2	13,7
		1045	56	141	2,50	3,2	12,8	16,0	19,7
15	1,59	1115	76	124	1,64	2,7	14,2	16,9	16,0
		1140	101	146	1,44	2,7	12,3	15,9	18,0
30	1,65	1130	75	129	1,73	1,8	14,0	15,8	11,3
		1175	79	147	1,85	1,8	12,9	14,7	12,2
9	1,67	1075	91	136	1,49	1,7	11,7	13,4	12,8
		1110	122	140	1,15	2,0	11,9	13,9	14,4
35	1,68	1130	54	121	2,25	3,6	15,0	18,6	19,5
		1190	72	141	1,97	3,7	12,9	16,6	22,2
14	1,72	1130	60	114	1,89	2,5	14,1	16,6	14,9
		1170	44	114	2,60	2,5	14,9	17,4	14,2
31	1,93	1170	138	122	0,88	2,4	13,2	15,6	15,3
		1205	117	120	1,03	2,3	13,5	15,8	14,3
				westfälische Kohlen					
41	1,42	1240	?	160	?	2,6	13,0	15,6	16,9
		1255	94	158	1,68	2,6	14,6	17,2	15,3
46	1,49	1250	63	132	2,10	4,2	15,9	20,1	15,6
		1240	61	133	2,18	3,7	15,6	19,3	18,9
42	1,55	1210	66	144	2,18	2,5	13,3	15,8	15,6
		1225	62	139	2,24	2,6	15,0	17,6	14,8
45	1,58	1210	56	125	2,25	2,7	15,3	18,0	15,0
		1215	67	120	1,79	2,7	17,0	19,7	13,7
40	1,61	1225	91	152	1,68	3,6	12,4	16,0	22,3
		1240	74	129	1,74	3,9	15,8	19,7	19,6
38	1,78	1215	65	131	2,03	2,5	13,2	15,7	15,9
		1220	61	138	2,27	2,4	11,7	14,1	16,8
44	1,79	1200	108	139	1,29	2,3	12,8	15,1	15,3
		1205	113	135	1,19	2,6	12,2	14,8	17,8
39	1,85	1205	67	141	2,06	2,5	11,3	13,8	18,2
		1215	80	142	1,78	2,5	12,7	15,2	16,6

sultate von Vergasungen ein und derselben Kohle unter verschiedenen Verhältnissen nebeneinander stellt. Dies ist in der Tabelle auf S. 409 geschehen.

Hier sieht man deutlich, dass mit steigender Verdünnung des nutzbaren Stickstoffs die Gesamtmenge des letzteren durch Minderausbeute an Ammoniak fällt, während die Cyanmenge gleich bleibt oder steigt. Erst bei gleich oder ähnlich bleibender Verdünnung macht sich der Wassergehalt geltend, wie die Analysen Nr. 9, 14 und 31 besonders deutlich zeigen.

Fasst man das Gesagte kurz zusammen, so ergibt sich:

1. Die Gesamtmenge an nutzbarem Stickstoff (auf den Gesamtstickstoff bezogen) steigt mit fallendem Stickstoffgehalt der Kohle, mit steigendem Wassergehalt des Gases und steigendem Gehalt des letzteren an Stickstoffverbindungen, und zwar infolge einer Mehrausbeute an Ammoniak.

2. Die Cyanbildung wird durch niedrigen Wassergehalt des Gases und durch starke Verdünnung der nutzbaren Stickstoffverbindungen begünstigt.

3. Die Temperatur ist innerhalb geringer Grenzen fast ohne Einfluss.

Diese Sätze gelten jedoch vorläufig nur für englische und westfälische Kohlen.

Litteraturnachweis.

[1]) D'Hurcourt, De l'éclairage au gaz. 1863, p. 260.

[2]) Dingl. Pol. Journ. (1880) **236**, p. 57.

[3]) Nach Lunge, Steinkohlenteer und Ammoniak 1888 u. 1900.

[4]) Ebenda, III. Aufl. 1888, p. 38—39.

[5]) American Manufacturer 1896, nach Journ. f. Gasbel. 1896, p. 92.

[6]) Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands 1865, p. 275 ff.

[7]) King's Treatise on Coal gas 1878, p. 79 ff.

[8]) Muspratt, Handbuch V, p. 291—92.

[9]) Chemiker-Zeitung 1889, p. 1190.

[10]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1894, p. 263.

[11]) Ebenda 1894, p. 605 ff.

[12]) Prometheus 1891, p. 45.

[13]) Phil. Transact. of the Royal Society of Edinburgh 1785, p. 85.

[14]) Muck, Chemie der Steinkohle p. 1.

[15]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 1883, **28**, p. 385.

[16]) Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1884, nach Journ. f. Gasbel. 1884, p. 337.

[17]) Chem. News **49**, p. 122—23 und Journ. of the Chem. Soc. **49**, p. 144—48.

[18]) Journ. of Gaslighting 1882, p. 1081.

[19]) Journ. für Gasbel. 1883, p. 440.

[20]) Ebenda 1895, p. 753.
[21]) Journ. of the Chem. Soc. 1884, Vol. 45.
[22]) Compt. rend. **56**, p. 891 und Ann. Pharm. **124**, p. 274.
[23]) Journ. f. Gasbel. 1868, p. 327.
[24]) Ebenda 1888, p. 273 cit. nach Journ. of the Soc. of Chem. Ind.
[25]) Ebenda 1888, p. 507 dgl.
[26]) Journ. of Gaslighting 1888, p. 169.
[27]) Journ. of the Chem. Soc. **45**, 1884.
[28]) Ann. Pharm. **131**, p. 129, nach Gmelin-Kraut, Handbuch.
[29]) Journ. f. Gasbel. 1884, p. 549.
[30]) Stahl und Eisen, Juli 1885.
[31]) Journ f. Gasbel. 1896, p. 92.
[32]) Ebenda 1883, p. 440 ff.
[33]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **18**, p. 1099—1106.
[34]) Journ. f. Gasbel. 1902, p. 619.
[35]) Ebenda 1882, p. 535.
[36]) Dingl. Pol. Journ. **254**, p. 342 und Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1884, p. 216.
[37]) Journ. f. Gasbel. 1889, p. 1049 ff.
[38]) Journ. f. Gasbel. 1897, p. 427, Ref. nach Journ. des usines à gaz. 1896, p. 228—30 und Journ. of Gaslight 1903, p. 80 ff.
[39]) Nach Dennstedt, Die Entwickelung der organischen Elementaranalyse, Chem. u. Chem.-Techn. Vorträge 1899, **4**, p. 43.
[40]) Ann. **39**, p. 257.
[41]) Nach d'Hurcourt, De l'éclairage au gaz 1863, p. 289 und Journ. de l'éclairage au gaz, **5** II. 1860.
[42]) Stahl und Eisen 1885 und Industrie-Blatt **21**, 417—18, cit. nach „Iron".
[43]) Spice, A Treatise on the purification of coal gas, Referat in Journ. f. Gasbel. 1885, p. 26.
[44]) Journ. f. Gasbel. 1884, p. 105.
[45]) Dingl. Pol. Journ. **266**, p. 35—37.
[46]) Journ. f. Gasbel. 1887, p. 55 ff. u. 96 ff.
[47]) Ebenda 1887, p. 661, 707, 742 und 771 ff., sowie Schilling, Inaug.-Dissert. München 1887.
[48]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1893, p. 586 und Transact. of the American Inst. of Mining Engineers, Febr. 1893 nach Journ. f. Gasbel. 1894, p. 196.
[49]) Engin. and Min. Journ. 1895, p. 123 nach Chem.-Ztg. 19. Report. p. 282. Gas World 1895, p. 354—57.
[50]) Journ. f. Gasbel. 1883, p. 663.
[51]) Journ. of the American Chem. Soc. 1889, p. 32 und Apotheker-Ztg. Beil. Rep. d. Ph. **1**, p. 1—2.
[52]) Journ. f. Gasbel. 1896, p. 117 ff. und 140 ff.
[53]) Ebenda 1890, p. 336.
[54]) Ebenda 1892, p. 269.
[55]) Ebenda 1902, p. 953.
[56]) Ebenda 1902, p. 933.
[57]) Ebenda 1903, p. 82.
[58]) Watson's Chemical Essays 1767, Vol. II nach Clegg.

[59]) Nach Schultz, Chemie des Steinkohlenteers.
[60]) Nach Schultz, Lunge u. a.
[61]) Clegg, Treatise on the manufacture of coal gas.
[62]) Accum, A Treatise on gas-light p. 62.
[62]) King's Treatise on coal gas, Vol. I, p. 344.
[63]) Accum, A Treatise on gas-light, p. 71.
[64]) Nach E. Taylor, Journ. of Gaslighting 1851, p. 108 ff.
[65]) D'Hurcourt, De l'éclairage au gaz 1863, p. 294.
[66]) Ebenda p. 295.
[67]) Clegg, Manufacture of coal gas, p. 191.
[68]) Nach Journ. f. Gasbel. 1864, p. 262.
[69]) Wagners Jahresberichte für chemische Technologie 1880.
[70]) D.R.P. Nr. 24511, 1883 u. H. Wellstein, D.R.P. Nr. 28762 v. Jahre 1886.
[71]) Journ. of Gaslighting 1857, p. 467.
[72]) Ebenda 1853, p. 71.
[73]) D'Hurcourt, De l'éclairage au gaz, p. 239.
[74]) Ebenda, p. 298.
[75]) Ebenda, p. 292, sowie King's Treatise, Vol. I, p. 395.
[76]) E.P. vom Oktober 1847, nach Clegg, Manufacture, p. 188.
[77]) Clegg, Manufacture, King's Treatise, d'Hurcourt u. a.
[78]) E.P. vom 24. November 1849, nach Clegg, Manufacture, p. 189 ff.
[79]) Journ. f. Gasbel. 1858, p. 109.
[80]) Wilsons E.P. vom 7. Dezember 1850, Peter Ward E.P. vom 7. Oktober 1852, Perkins E.P. vom 15. September 1854, A. P. Price E.P. Nr. 6983 vom Jahr 1884, B. Sillimann, Amer. P. vom 4. August 1874, J. Duke, E.P. Nr. 2981 vom 23. Juni 1882 u. a.
[81]) W. S. Losh, E.P. vom 29. Mai 1852.
[82]) Desrues, E.P. vom 10. Januar 1857.
[83]) Vorster und Grüneberg D.R.P. Nr. 21837 v. Jahre 1883.
[84]) Journ. f. Gasbel. 1882, p. 281.
[85]) Ebenda 1882, p. 391.
[86]) Ebenda 1882, p. 628.
[87]) Ebenda 1887, p. 1061.
[88]) Ebenda 1899, p. 276.
[89]) Albert, Ueber den Wert verschiedener Formen stickstoffhaltiger Verbindungen für das Pflanzenwachstum. Inaug.-Dissert., Halle 1883.
[90]) Zeitschr. d. landwirtsch. Vereins in Bayern, 1883 November.
[91]) Journ. f. Gasbel. 1896, p. 572.
[92]) Berl. Berichte 1882, p. 2223 cit. nach Gazetta chimica.
[93]) D.R.P. Nr. 73560 vom Jahr 1894.
[94]) Journ. of Gaslighting 1876, II p. 381.
[95]) Lunge, Steinkohlenteer und Ammoniak.
[96]) King's Treatise on coal gas.
[97]) Ebenda Vol. I, p. 372.
[98]) Journ. f. Gasbel. 1877, p. 478.
[99]) Ebenda 1862, p. 314.
[100]) Ebenda 1876, p. 719.
[101]) Sträubig, D.R.P. Nr. 21120.

[102]) King's Treatise, Vol. I, p. 382—83.
[103]) A. Kühnell, D.R.P. Nr. 25356.
[104]) Walker, D.R.P. Nr. 14588.
[105]) Ledig, D.R.P. Nr. 31196 u. Zusatzpatent Nr. 40070 (nichtig erklärt).
[106]) de Grousillier, D.R.P. Nr. 24600.
[107]) Journ. f. Gasbel. 1880, p. 443 ff.
[108]) O. Mohr, D.R.P. Nr. 18842.
[109]) Zschokke, D.R.P. Nr. 109855.
[110]) Ledig, D.R.P. Nr. 71577.
[111]) Journ. f. Gasbel. 1892, p. 494 u. 1891, p. 267.
[112]) Ebenda 1898, p. 69 ff.
[113]) Ebenda 1874, p. 649.
[114]) Ebenda 1884, p. 692.
[115]) Journ. of the Chem. Soc. 1888.
[116]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1901, p. 223.
[117]) Journ. f. Gasbel. 1872, p. 607, cit. nach Dingl. Pol. Journ.
[118]) Ebenda 1873, p. 85.
[119]) The Ammoniacal Products of Gas-Works, Journ. of Gaslighting 1857, p. 223 ff.
[120]) Z. B. Th. Greenshields, E.P. vom 3. April 1858.
[121]) Société anonyme de produits chim. du Sud-Ouest, Oesterr. Patent, Kl. 12 vom 3. Oktober 1880 u. a.
[122]) Clegg, Manufacture, p. 382.
[123]) Journ. f. Gasbel. 1869, p. 355.
[124]) Ebenda 1874, p. 118.
[125]) Dingl. Pol. Journ. 1882, **244**, p. 229.
[126]) Feldmann, D.R.P. Nr. 31237.
[127]) Raspe, D.R.P. Nr. 70977.
[128]) Bulletin industrielle, Rouen 1890, p. 439, nach Journ. f. Gasbel. 1891, p. 176.
[129]) Journ. f. Gasbel. 1875, p. 98—99, E.P. Nr. 1369 vom 25. April 1868 und E.P. 934 vom 14. März 1874.
[130]) King's Treatise, Vol. I, p. 345.
[131]) Journ. f. Gasbel. 1877, p. 25 ff.
[132]) Solvay, D.R.P. Nr. 49500, s. a. Journ. f. Gasbel. 1891, p. 130.
[133]) Journ. f. Gasbel. 1898, p. 69 ff.
[134]) Ebenda 1863, p. 385.
[135]) Mylius, D.R.P. Nr. 66465.
[136]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Heidelberg 1872, **1**, Abt. II, p. 471.
[137]) Nach der Patentanmeldung Kl. 12 i, O 3797.
[138]) Arnold, Ammoniak und Ammoniakpräparate, Berlin 1889.
[139]) Weill-Goetz und Desor, Eaux ammoniacales, Strassburg 1889.
[140]) Journ. f. Gasbel. 1890, p. 336 ff.
[141]) Ebenda 1892, p. 221.
[142]) Ebenda 1902, p. 954.
[143]) Ann. d. phys. et de chim. 1843, p. 293, cit. nach d'Hurcourt.
[144]) Journ. de l'éclairage au gaz vom 20. Juni 1888.
[145]) Journ. f. Gasbel. 1887, p. 1037.

146) Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 1879, p. 10.
147) Journ. f. Gasbel. 1902, p. 954.
148) Ebenda 1901, p. 880.
149) Ebenda 1863, p. 66 ff.
150) D'Hurcourt, De l'éclairage au gaz, p. 311.
151) Journ. f. Gasbel. 1867, p. 331.
152) Ebenda 1862, p. 433, a. a. O.
153) Muspratts Handbuch.
154) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie **3**, p. 333.
155) Journ. f. Gasbel. 1868, p. 250.
156) Ebenda 1890, p. 336 ff.
157) Ebenda 1893, p. 7 ff.
158) Ebenda 1895, p. 753—69.
159) Nach Muspratts Handbuch.
160) Journ. f. Gasbel. 1903, p. 81 ff.
161) E.P. vom 12. August 1852, nach Journ. of Gaslighting 1853, p. 59.
162) Journ. f. Gasbel. 1867, p. 362.
163) Beilstein, Die chem. Grossindustrie auf der Weltausstellung, Wien 1873.
164) Journ. f. Gasbel. 1879, p. 38.
165) Ebenda 1874, p. 573.
166) E.P. Nr. 2147 vom 20. Mai 1876.
167) Berliner Berichte 1877, p. 1977.
168) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, p. 305.
169) D.R.P. Nr. 33 936.
170) Mitteil. d. Technol. Gewerbe-Mus. Wien 1896, p. 245.
171) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, p. 297—98.
172) Journ. f. Gasbel. 1875, p. 399 ff.
173) Ebenda 1875, p. 678.
174) Bull. de la soc. d. chim. **41**, p. 449, nach Wagners Jahresberichten d. chem. Technol. 1880, p. 269 u. 420.
175) Ann. chim. phys. **30**, p. 454.
176) Nach Chem. Zentralblatt 1884, p. 748.
177) Het Gas 1902.
178) Journ. f. Gasbel. 1903, p. 81.
179) Journ. f. Gasbel. 1903, p. 561 ff.
180) Ebenda 1877, p. 51.
181) Ebenda 1878, p. 20.
182) Compt. rend. **104**, p. 992—95.
183) Ebenda.
184) Berliner Berichte 1889, **22**, p. 111—114.
185) Compt. rend. **126**, p. 1421—23.
186) Bull. Soc. Chim. Paris, **21**, p. 472—75.
187) Ann. Chim. Phys. **17**, p. 93—102.
188) Compt. rend. **129**, p. 962—64, ferner Ann. Chim. Phys. **20**, p. 377—84 und Compt. rend. 1900 I, p. 174.
189) Bull. Soc. Chim. Paris, **21**, p. 475—77.
190) Journ. f. Gasbel. 1890, p. 304.
191) Ebenda 1904 Nr. 31 vom 30. Juli, p. 677 ff.

Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases.

Von

Prof. H. v. Jüptner, Wien.

Mit 11 Abbildungen.

Mit Recht spielen die gasförmigen Brennstoffe eine wichtige Rolle in der Feuerungstechnik, da sie nicht nur eine Flamme geben, deren Länge innerhalb gewisser Grenzen beliebig variiert werden kann, sondern auch im allgemeinen mit einem weit kleineren Luftüberschusse vollständig verbrannt werden können, als die festen und flüssigen Brennstoffe. Demzufolge besitzen sie eine höhere Verbrennungstemperatur und liefern ein kleineres Quantum an Rauchgasen wie andere Brennstoffe gleicher Zusammensetzung und überdies kann bei ihnen nicht nur die Verbrennungsluft, sondern auch das Gas vorgewärmt werden, wodurch eine bessere Ausnutzung des Energieinhaltes der Rauchgase und eine abermalige Steigerung der Verbrennungstemperatur erzielt wird. Die vorliegenden Beiträge dürften daher einem Bedürfnis der Praxis entgegenkommen; namentlich dürften die darin aufgenommenen Tabellen zur Konstruktion und Berechnung von Generatoren und Feuerungsanlagen, wie zur Kontrolle des Generatorbetriebes erwünscht sein.

Da nun gasförmige Brennmaterialien (das sogenannte Naturgas) nur ziemlich selten zur Verfügung stehen, war man bestrebt, derartige Gase künstlich herzustellen, zu welchem Zwecke hauptsächlich drei Wege offen standen:

1. Die trockene Destillation kohlenstoffhaltiger Körper, wie Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, Holz, Fette etc., welche die sogenannten Destillationsgase liefert, die man auch als Leuchtgas bezeichnet,

2. die unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, wobei das gewöhnliche Generatorgas, auch Luftgas genannt, entsteht, und

3. die Zerlegung von Wasserdampf mit glühender Kohle, oder —

wenn man will — die Verbrennung von Kohle mittels Wasserdampf, welche das Wassergas liefert.

In besonderen Fällen kommen noch andere Darstellungsarten von Heizgasen zur Anwendung, wie

4. die unvollständige Verbrennung von Kohle durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und von Oxyden, die hierbei reduziert werden. Dieser Prozess verläuft in Schachtöfen, namentlich aber in Eisenhochöfen, aus deren Gicht ein relativ stickstoffarmes aber kohlenoxydreiches Heizgas entweicht, das deshalb Gichtgas genannt wird. (Ist das hier angedeutete Oxyd Wasser, so erhält man das Misch- oder Dowsongas.)

5. Um sehr hohe Temperaturen bezw. grosse Leuchtkraft zu erzielen, bedient man sich gegenwärtig auch manchmal eines sehr kohlenstoffreichen Gases, des Acetylens, das durch Zersetzung von Calciumkarbid mit Wasser erhalten wird:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Sehen wir von beiden letzteren, doch noch relativ selten benutzten Heizgasarten ab, so haben wir als wichtigste Industriegase folgende zu erwähnen:

I. Destillationsgase, durch trockene Destillation kohlenstoffhaltiger Körper gewonnen. Von diesen kann man unterscheiden:

a) Leuchtgas, speziell zu Beleuchtungszwecken in Retorten gewonnen. Je nach der Art der Stoffe, welche der trockenen Destillation unterzogen werden, unterscheidet man Steinkohlen-, Holz-, Torf-, Oel-, Fettgas u. s. w. Neben seiner Verwendung zu Leuchtzwecken findet es — und zwar in von Jahr zu Jahr steigendem Masse — Anwendung zur Heizung und zum Betriebe von Gasmotoren.

b) Destillationsgase, die bei der Gewinnung verkohlter Brennstoffe als Nebenprodukte auftreten. Es sind dies in erster Linie die Koksofengase, ferner, wenn auch in ziemlich unbedeutender Menge, Meilergase etc.

II. Das Generatorgas oder Luftgas[1]) ist strenge genommen nur dann als solches zu bezeichnen, wenn zu seiner Erzeugung Kohle verwendet wurde (Holzkohle oder Koks), die weder Wasserstoff noch Sauerstoff in organischer Verbindung enthält, und wenn die Vergasungsluft[2]) völlig trocken war. In der Praxis versteht man hierunter

---

[1]) Dieser Ausdruck ist in hüttenmännischen Kreisen gang und gäbe; die Gasindustrie bezeichnet hingegen mit Luftgas gewöhnliche, mit den Dämpfen von schweren Kohlenwasserstoffen beladene Luft (also karburierte Luft).

[2]) Primärluft genannt.

jedoch jedes Gas, das entsteht, wenn man in geeigneten Apparaten (Gasgeneratoren oder einfach Generatoren genannt) Luft allein [1]) durch eine genügend hohe Schicht glühender Kohlen strömen lässt. Da nun die Luft nie ganz trocken ist, haben wir es in der Praxis stets mit einem Gemenge von Luft- und von Wassergas zu thun, wozu sich — wenn zur Füllung des Generators rohe, also unverkohlte, Brennstoffe benutzt werden (was meist der Fall ist) — auch noch Destillationsgase gesellen.

III. Wassergas endlich wird meist zu Leuchtzwecken, in neuerer Zeit aber auch hin und wieder zu Heizzwecken (namentlich zum Schweissen) verwendet. Daneben kommt noch (und zwar recht häufig) das sogenannte Misch-[2]) oder Halbwassergas für Heizzwecke in Betracht. Es wird erhalten, indem man durch die Kohlenschicht im Generator gleichzeitig Luft und Wasserdampf treten lässt.

A. Luftgas.

Indem wir uns im folgenden mit der Besprechung des Luft- oder gewöhnlichen Generatorgases beschäftigen wollen, ist es zunächst wichtig, die Theorie seiner Erzeugung genauer kennen zu lernen.

Theorie des Generatorgasprozesses.

Werden unverkohlte (rohe) Brennstoffe, wie Steinkohlen, Braunkohlen, Torf oder Holz, in einem Generator vergast, so treten im allgemeinen folgende Vorgänge auf:

1. Im obersten Teile des Generators verdampft der hygroskopische Wassergehalt des verwendeten Brennstoffes.

2. Bei etwas höherer Temperatur (oder, wenn die Temperatur des Generators hinreichend hoch ist, gleichzeitig) beginnt die trockene Destillation des Brennstoffes, wobei einerseits Gase und mehr oder minder leicht kondensierbare flüchtige Stoffe, andererseits aber ein kohlenstoffreicherer Rückstand — den wir ganz allgemein als Koks bezeichnen wollen — gebildet wird.

3. Dieser Koks, den wir, abgesehen von seinem Aschengehalt, als nahezu reinen Kohlenstoff betrachten können, verbrennt mit dem zutretenden Luftsauerstoff zu CO_2 und CO.

---

[1]) Also ohne künstlich Wasserdampf einzublasen.

[2]) Die Gasindustrie versteht hingegen unter Mischgas ein Gas, das durch Einleiten von Wassergas in die Retorten der Leuchtgasfabrikation erhalten wird.

4. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft wird gleichzeitig von der glühenden Kohle unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerlegt.

Der charakteristische Hauptprozess bei der Gewinnung von Generatorgas ist der unter (3) angeführte, weshalb wir ihn zunächst ausführlicher betrachten wollen, wobei wir von der Annahme ausgehen, dass wir zur Beschickung des Generators trockenen (wenn auch aschenhaltigen) Kohlenstoff — also Holzkohle oder Koks — verwenden, und dass zur Vergasung desselben reiner trockener Sauerstoff oder ein trockenes Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff benutzt werde.

Streicht trockener Sauerstoff bezw. Luft durch eine Schicht glühender Kohle oder Koks, so treten folgende Reaktionen auf:

$$C + O_2 = CO_2$$

und

$$2C + O_2 = 2CO.$$

Ziehen wir diese beiden Gleichungen voneinander ab, so erhalten wir

$$2CO = CO_2 + C,$$

eine Reaktion, die thatsächlich bei nicht zu hohen Temperaturen vor sich geht, und das Verhältnis bestimmt, in welchem die beiden ersten Reaktionen nebeneinander auftreten. Die Reaktion

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

ist nämlich umkehrbar, d. h. während reines Kohlenoxydgas innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfällt, verbrennt reine Kohlensäure, indem sie selbst reduziert wird, unter den gleichen Umständen festen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Es wird sich somit ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff herstellen müssen, das von der Temperatur und der Konzentration, also vom Gasdrucke abhängig ist.

Ob dieses Gleichgewicht in Praxi thatsächlich erreicht wird oder nicht, ist freilich von verschiedenen Umständen (wie Schütthöhe und Porosität der verwendeten Kohlen, Windgeschwindigkeit etc.) abhängig, doch ist es jedenfalls für die Theorie der Generatoren wichtig, dieses Gleichgewicht für verschiedene Verhältnisse kennen zu lernen, und auch die Praxis kann aus dieser Kenntnis Nutzen ziehen, da eine Vergleichung des praktisch erreichten Ergebnisses mit dem theoretischen Gleichgewichte einen Massstab zur Beurteilung des Generatorganges abgibt.

Am bequemsten erreichen wir unser Ziel, wenn wir statt der

räumlichen Konzentrationen (d. i. statt der Anzahl von Molen [1]) in der Volumeinheit) die sogenannte numerische Konzentration oder den Molenbruch (d. h. einfach die volumprozentische Zusammensetzung der Gasphase) in Betracht ziehen. Wir können dann die von H. Le Chatelier entwickelte Form der Gleichgewichtsgleichung benützen:

$$\frac{1}{R}\int \frac{Q_T \,.\, dT}{T^2} + (N''-N')\,l\,.\,P + l\,.\,K = \text{Konst.}$$

In dieser Gleichung bedeutet R die Gaskonstante bezogen auf 1 Mol. und in Kalorien ausgedrückt ($R = 1{,}982$ oder rund $= 2$), Q_T die Wärmetönung der fraglichen Reaktion bei der absoluten Temperatur T, P den Druck des betrachteten Systemes (wobei nur die an der Reaktion beteiligten Stoffe berücksichtigt werden), l den natürlichen Logarithmus und K eine Konstante (Konstante des Massengesetzes oder des isothermen Gleichgewichtes genannt), deren Wert am einfachsten durch den Ausdruck:

$$l\,.\,K = \Sigma\, n''\, l\, \bar{C}'' - \Sigma\, n'\, l\, \bar{C}'$$

dargestellt wird. In letzterer Gleichung stellen $\bar{C}''$ und $\bar{C}'$ die numerischen Konzentrationen, n'' und n' aber die aus der Reaktionsgleichung ersichtliche Anzahl von Molekülen der einzelnen reagierenden Stoffe im End- bezw. Anfangszustande dar. $N'' = \Sigma_n''$ und $N' = \Sigma_n'$ sind die Gesamtzahl der Moleküle, welche nach der Reaktionsgleichung im End- bezw. Anfangssystem auftreten.

Die Wärmetönung der Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ berechnet sich für 18° C. in folgender Weise:

$C + O_2 = CO_2$	. . . . .	94310 Cal.
$2(C + O) = 2CO$	$2 \times 26700 =$	53400 „
$2CO = CO_2 + C$	. . . . .	40910 Cal.

Nun ändert sich aber die Wärmetönung mit der Temperatur entsprechend dem Kirchhoffschen Satze:

$$Q_T = Q_0 + (c_I - c_{II})\,T$$

worin Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte, c_{II} und c_I aber die spezifischen Wärmen (oder richtiger Wärmekapazitäten) im End- bezw. Anfangszustande bedeuten.

---

[1]) Grammmolekülen.

Nach H. Le Chatelier ist die Molarwärme der permanenten zweiatomigen Gase

$$C = 6{,}5 + 0{,}0006\ T$$

und jene der Kohlensäure

$$C = 6{,}5 + 0{,}0037\ T$$

Endlich hat Le Chatelier für die spezifische Wärme von Retortenkohle (bezogen auf 12 g Kohle) folgende Gleichungen aufgestellt:

α) zwischen 0° und 250° C.:

$$c_0{}^t = 1{,}92 + 0{,}0077\ t$$
$$= -0{,}18 + 0{,}0077\ T.$$

β) zwischen 250° und 1000° C.:

$$c_0{}^t = 3{,}54 + 0{,}00246\ t$$
$$= 2{,}87 + 0{,}00256\ T.$$

Diese beiden Gleichungen stimmen nicht genau überein, denn man erhält für 250° C.:

nach der ersten Gleichung $C_{250} = 1{,}92 + 0{,}0077 \times 250 = 3{,}86$
nach der zweiten Gleichung $C_{250} = 3{,}54 + 0{,}00246 \times 250 = 4{,}16$

Wählen wir einen mittleren Wert und benutzen die für höhere Temperaturen giltige Gleichung[1]), so erhalten wir etwa:

$$C = 2{,}74 + 0{,}00246\ T.$$

Setzen wir die entwickelten Werte in die Kirchhoffsche Gleichung ein, so haben wir:

$$Q_T = Q_0 + (6{,}5 + 0{,}0037\ T)\ T + (2{,}74 + 0{,}00246\ T)\ T - 2(6{,}5 + 0{,}0006\ T)\ T$$
$$= Q_0 - 3{,}76\ T + 0{,}005\ T^2$$

als Dissociationswärme von 2 Molen Kohlenoxyd.

Da nun nach dem früheren die Wärmetönung der Reaktion $2\,CO = CO + C$ bei 18° C. (= 291° absolut) 40910 Kal. beträgt, haben wir:

$$40910 = Q_0 - 3{,}76 \times 291 + 0{,}005 \times (291)^2,$$

und daher:

$$Q_0 = 41618{,}75\ \text{Cal.} = 41{,}62\ \text{Cal.}$$

[1]) Weil ja sämtliche Reaktionstemperaturen, mit denen wir hier zu thun haben, höher als 250° C. liegen.

und erhalten durch Einsetzen dieses Wertes:

$$Q_T = 41\,618{,}75 - 3{,}76\ T + 0{,}005\ T^2.$$

Beziehen wir unser Gleichgewicht statt auf $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ auf die Gleichung

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO,$$

so ist:

$$Q_T = -41\,618{,}75 + 3{,}76\ T - 0{,}005\ T^2$$
$$N'' - N' = 2 - 1 = 1$$
$$1 \cdot K = 2\,l\,\bar{C}_{CO} - l\,\bar{C}_{CO_2}$$
$$K = \frac{(\bar{C}_{CO})^2}{\bar{C}_{CO_2}}$$

und wir haben:

$$\frac{1}{R}\int \frac{-41\,618{,}75 + 3{,}76\ T - 0{,}005\ T^2}{T^2}\ .\ d\,T + l\,P + l\,K = \text{Konst.}$$

Setzen wir hierin $\frac{1}{R} = 0{,}5$ und integrieren, so erhalten wir:

$$\frac{20\,809{,}38}{T} + 1{,}88\ l \cdot T - 0{,}0025\ T + l \cdot P + l\,K = \text{Konst.}$$

oder, wenn wir statt der natürlichen gemeine Logarithmen wählen, was für die Rechnung bequemer ist:

$$\frac{20\,809{,}38}{T} + 4{,}329\ \log T - 0{,}0025\ T$$
$$+ 2{,}30259\ (\log P + \log K) = \text{Konst.}$$

Setzen wir hierin die von Boudouard für verschiedene Temperaturen und Drucke ermittelten Werte ein, so erhalten wir im Mittel:

$$\text{Konst.} = 31{,}5.$$

Unsere Gleichgewichtsgleichung lautet somit:

$$\frac{20\,809{,}38}{T} + 4{,}329\ \log T - 0{,}0025\ T + 2{,}3026\ [\log P + \log K] = 31{,}5.$$

Erfolgt die Vergasung im Generator mit reinem Sauerstoff und unter 1 Atm. Druck, so ist

$$\log K = \frac{31{,}5}{2{,}3026} + \frac{0{,}0025}{2{,}3026}\ T - \frac{20\,809{,}38}{2{,}3026\ T} - \frac{4{,}329}{2{,}3026}\ \log T - \log P$$
$$= 13{,}68 + 0{,}001086\ T - \frac{9037{,}34}{T} - 1{,}88005\ \log T - \log P$$

und wir erhalten:

T	log K	K
500	0,2085554—9	0,00000000161643
600	0,180644—6	0,0000015158
700	0,315026—4	0,00020655
800	0,9283153—3	0,0084785
900	0,1958398—1	0,15698
1000	0,2224596	1,6690
1100	1,0747228	11,8774
1200	1,7968246	62,6364
1300	2,4552928	285,295

Aus

$$K = \frac{(\overline{C}_{CO})^2}{\overline{C}_{CO_2}}$$

folgt:

$$(\overline{C}_{CO})^2 = K \,.\, \overline{C}_{CO_2},$$

und weil

$$\overline{C}_{CO_2} = 1 - \overline{C}_{CO}$$

ist,

$$(\overline{C}_{CO})^2 + K \,.\, \overline{C}_{CO} = K$$

und somit:

$$\overline{C}_{CO} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4K}}{2}$$

Hieraus berechnet sich die ideale Zusammensetzung des Generatorgases bei Anwendung von reinem Sauerstoff mit 1 Atm. Druck wie folgt:

t° C	T	Volumprozentische Zusammensetzung	
		CO	CO_2
227	500	0,004	99,996
327	600	0,123	99,877
427	700	1,427	98,573
527	800	8,794	91,206
627	900	32,542	67,458
727	1000	70,35	29,65
827	1100	92,75	7,25
927	1200	98,445	1,555
1027	1300	99,50	0,50

In ähnlicher Weise erhält man für andere Drucke bei Anwendung von reinem Sauerstoff:

Für 2 Atm. Druck und reinen Sauerstoff:

t° C	T	log K	K	CO Vol.-Prozent	CO_2 Vol.-Prozent
227	500	0,9075254—10	0,00000000080821	0,0028	99,9972
327	600	0,879614—7	0,00000075791	0,087	99,913
427	700	0,013996—4	0,000103275	1,011	98,989
527	800	0,6272853—3	0,00423923	6,303	93,697
627	900	0,8948098—2	0,07849	24,809	75,191
727	1000	0,9214296—1	0,83450	58,705	41,295
827	1100	0,7736928	5,93875	87,198	12,802
927	1200	1,4957946	31,318	97,00	3,00
1027	1300	2,1542628	142,65	99,00	1,00

Für 3 Atm. Druck und reinen Sauerstoff:

t° C	T	log K	K	CO Vol.-Prozent	CO_2 Vol.-Prozent
227	500	0,7314354—10	0,00000000053757	0,0023	99,9977
327	600	0,703524—7	0,00000050527	0,0711	99,9289
427	700	0,8379060—5	0,000068851	0,826	99,174
527	800	0,4511953—3	0,00282616	5,177	94,823
627	900	0,7187198—2	0,052326	20,408	79,592
727	1000	0,7453396—1	0,556337	51,788	48,212
827	1100	0,5976028	3,95910	82,72	17,28
927	1200	1,3217046	20,9750	95,65	4,35
1027	1300	1,9781728	95,0986	98,97	1,03

Für 4 Atm. Druck und reinen Sauerstoff:

t° C	T	log K	K	CO Vol.-Prozent	CO_2 Vol.-Prozent
227	500	0,6064954—10	0,00000000040411	0,002	99,998
327	600	0,5785840—7	0,00000037895	0,061	99,939
427	700	0,7129660—5	0,000051637	0,716	99,284
527	800	0,3262553—3	0,0021196	4,499	95,501
627	900	0,5937798—2	0,0392445	17,945	82,055
727	1000	0,6203996—1	0,41720	47,017	52,983
827	1100	0,4726628	2,96935	78,987	21,013
927	1200	1,1947646	15,659	94,315	5,685
1027	1300	1,8532328	71,324	98,67	1,33

Es interessiert uns zunächst, die ideale Zusammensetzung des Generatorgases kennen zu lernen, das entsteht, wenn wir den Generator mit Luft von Atmosphärendruck bedienen. Diese Berechnung ist nicht ganz so einfach, wie im vorigen Falle, weil zwar der Druck II, mit welchem die Luft in den Generator eintritt, ebenso gross sein

muss, wie der Druck, mit welchem das Generatorgas austritt, während sich aber der Druck P der reagierenden Stoffe ändert, weil ja der Druck des Kohlensäure-Kohlenoxydgemenges je nach den relativen Mengen der beiden Gase ein verschiedener sein wird.

Am bequemsten kommen wir zum Ziele, wenn wir zunächst die Grenzwerte ermitteln, zwischen welchen P überhaupt schwanken kann, wenn wir Luft von 1 Atm. Druck anwenden.

Die Luft enthält bekanntlich 21 Volumprozente Sauerstoff. Wird nun Kohlensäure gebildet, so ist $P = 0{,}21$ at; wird hingegen nur Kohlenoxyd gebildet, so entstehen aus 21 Volumen Sauerstoff 42 Volumen Kohlenoxyd, während daneben noch 79 Volumen Stickstoff existieren. Da der Gesamtdruck der Generatorgase $\Pi = 1$ Atm. sein muss, wird $P = \frac{42}{42 + 79} = 0{,}3471$ Atm. Der Druck P, d. i. die Summe der Partialdrücke von CO_2 und CO im Generatorgas wird somit zwischen 0,21 und 0,3471 Atm. schwanken müssen.

Nun ist es leicht, die Gaszusammensetzung für jeden beliebigen Wert von P zu berechnen, wenn wir bedenken, dass 100 Volumen Luft aus 21 Volumen Sauerstoff und 79 Volumen Stickstoff bestehen. Nennen wir die bei der Einwirkung von 1 Volum Luft auf überschüssige glühende Kohle entstehende Kohlensäuremenge (in Volumen) x, so enthält dieselbe auch x Volumen ursprünglich vorhandenen Sauerstoff, und es wird daher der Sauerstoffrest, d. i. $0{,}21 - x$ Volumen, sich mit Kohlenstoff zu $2(0{,}21 - x) = 0{,}42 - 2x$ Volumen Kohlenoxyd verbunden haben müssen. Wir haben also nach Eintritt des Gleichgewichtes:

Kohlensäure . .	x Volumen
Kohlenoxyd . .	$0{,}42 - 2x$ „
Stickstoff . . .	0,79 „
zusammen	$1{,}21 - x$ Volumen

und daher, weil der Gesamtdruck Π dieses Gasgemenges unserer Voraussetzung nach 1 Atm. sein soll,

$$P = \frac{x + 0{,}42 - 2x}{1{,}21 - x} = \frac{0{,}42 - x}{1{,}21 - x}.$$

Hieraus folgt:

$$x = \frac{0{,}42 - 1{,}21\,P}{1 - P}$$

und die volumprozentische Zusammensetzung des Gases:

$$\text{Gehalt an } CO_2 = \frac{x}{1{,}21 - x} = \frac{0{,}42 - 1{,}21\,P}{0{,}79}$$

$$\text{Gehalt an CO} = P - \frac{x}{1{,}21 - x} = \frac{2P - 0{,}42}{0{,}79}$$

Man erhält so folgende Zahlen:

P	CO_2 1/100 Vol.-Prozent	CO 1/100 Vol.-Prozent	log. P	log. K	log. PK	lP + l. K
0,21	0,21	0	0,32222—1	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$
0,22	0,1946	0,0254	0,34242—1	0,52052—3	0,86294—4	— 7,2234
0,23	0,1794	0,0506	0,36173—1	0,15448—2	0,51621—3	— 5,7191
0,24	0,1640	0,0760	0,38021—1	0,54678—2	0,92699—3	— 4,7732
0,25	0,1487	0,1013	0,39794—1	0,83898—2	0,23685—2	— 4,0597
0,26	0,1334	0,1266	0,41497—1	0,07970—1	0,49467—2	— 3,4662
0,27	0,1181	0,1519	0,43136—1	0,29087—1	0,72223—2	— 2,9420
0,28	0,1028	0,1772	0,44716—1	0,48493—1	0,93209—2	— 2,4589
0,29	0,0875	0,2025	0,46240—1	0,67085—1	0,13325 —1	— 1,9957
0,30	0,0721	0,2279	0,47712—1	0,85754—1	0,33466—1	— 1,5320
0,31	0,0568	0,2532	0,49136—1	0,05257	0,54393—1	— 1,0500
0,32	0,0415	0,2785	0,50515—1	0,27161	0,77676—1	— 0,5140
0,33	0,0262	0,3038	0,51851—1	0,54688	0,06539	+ 0,1505
0,34	0,0109	0,3291	0,53148—1	0,99723	0,52871	+ 1,2173
0,3471	0	0,3471	0,54045—1	$+\infty$	∞	∞

Nun ist aber

$$31{,}8 - 2{,}3026\,[\log P + \log K] = 31{,}8 - l.P - lK = \frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q_T\,d\,T}{T^2}$$

oder:

P	31,8 — lPK	P	31,8 — lPK	P	31,8 — lPK
0,21	$+\infty$	0,26	35,2762	0,31	32,8600
0,22	39,0334	0,27	34,7520	0,32	32,3240
0,23	37,5291	0,28	34,2689	0,33	31,6595
0,24	36,5832	0,29	33,7057	0,34	30,5927
0,25	35,8697	0,30	33,3420	0,3471	$-\infty$

Andererseits ergibt sich aber

$$\frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q_T\,d\,T}{T^2} = \frac{20809{,}38}{T} + 4{,}329 \log T - 0{,}0025\,T:$$

T	$\frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q \cdot dT}{T^2}$	T	$\frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q \cdot dT}{T^2}$	T	$\frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q \cdot dT}{T^2}$
500	52,0526	800	36,5792	1100	29,3338
600	45,2088	900	33,6605	1200	27,6708
700	40,2941	1000	31,2964	1300	26,2375

Man verfährt nun am besten so, dass man sich eine Kurve konstruiert, deren Koordinaten P und $31{,}8 - 1P \cdot K$ sind, und aus dieser jene Werte von P abliest, welche den aus T berechneten Werten von $\frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q\,dT}{T^2}$ entsprechen. Aus diesen P-Werten berechnet man dann mittels der früher gegebenen Gleichungen die volumprozentische Zusammensetzung des Gases. So erhält man für

Generatorgas aus Luft mit 1 Atm. Druck:

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	0,21	21,00	—	79,00
327	600	0,21	21,00	—	79,00
427	700	0,2145	20,31	1,14	78,55
527	800	0,24	16,40	7,60	76,00
627	900	0,29	8,75	20,25	71,00
727	1000	0,334	2,14	31,26	66,60
827	1100	0,344	0,47	33,93	65,60
927	1200	0,346	0,14	34,46	65,40
1027	1300	0,3465	0,01	34,65	65,35

In ähnlicher Weise erhält man für andere Drucke die folgenden Werte:

Generatorgas aus Luft mit 2 Atm. Druck:

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	0,42	21,00	—	79,00
327	600	0,42	21,00	—	79,00
427	700	0,428	20,39	1,01	78,60
527	800	0,466	17,48	5,82	76,70
627	900	0,555	10,66	17,09	72,25
727	1000	0,6535	3,12	29,56	67,32
827	1100	0,6865	0,59	33,74	65,67
927	1200	0,692	0,16	34,44	65,40
1027	1300	0,693	0,09	34,56	65,35

Generatorgas aus Luft mit 3 Atm. Druck:

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	0,63	21,00	—	79,00
327	600	0,63	21,00	—	79,00
427	700	0,6395	20,51	0,81	78,68
527	800	0,686	18,14	4,76	77,10
627	900	0,8075	11,94	14,98	73,08
727	1000	0,957	4,31	27,59	68,10
827	1100	1,025	0,83	33,37	65,80
927	1200	1,0365	0,21	34,34	65,45
1027	1300	1,04	0,10	34,56	65,34

Generatorgas aus Luft mit 4 Atm. Druck:

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	0,84	21,00	—	79,00
327	600	0,84	21,00	—	79,00
427	700	0,851	20,59	0,71	78,70
527	800	0,905	18,52	4,11	77,37
627	900	1,056	12,73	13,67	73,60
727	1000	1,258	5,00	26,46	68,55
827	1100	1,359	1,13	32,85	66,02
927	1200	1,381	0,28	34,25	65,47
1027	1300	1,385	0,13	34,50	65,37

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass in Zukunft 50%iger Sauerstoff (mit 50 % Stickstoff) beim Generatorbetriebe in Berücksichtigung gezogen werden könne, wollen wir auch diesen Fall studieren. Die Berechnung erfolgt ähnlich, wie früher. Findet der 50%ige Sauerstoff unter 1 Atm. Druck Anwendung und wird nur Kohlensäure gebildet, so ist $P = 0{,}5$ Atm. Wird hingegen nur CO gebildet, so ist $P = \frac{100}{150} = 0{,}6667$ Atm. Ferner haben wir analog dem vorigen Falle nach Eintritt des Gleichgewichtes:

Kohlensäure	x	Volumen
Kohlenoxyd	1—2 x	„
Stickstoff	0,5	„
zusammen	1,5 — x	Volumen

und daher

$$P = \frac{1 - x}{1{,}5 - x}$$

woraus sich ergibt:

$$x = \frac{1{,}5\,P - 1}{P - 1}.$$

Der volumprozentische Gehalt an CO_2 ist daher:

$$\frac{x}{1{,}5 - x} = 2 - 3P.$$

Man erhält so folgende Werte:

Generatorgas aus 50 % O_2 + 50 % N_2; II = 1 Atm.

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	0,50	50,00	—	50,00
327	600	0,50	50,00	—	50,00
427	700	0,502	49,40	0,80	49,80
527	800	0,522	43,40	8,80	47,80
627	900	0,568	29,60	27,20	43,20
727	1000	0,633	10,10	53,20	36,70
827	1100	0,66	2,00	64,00	34,00
927	1200	0,663	1,10	65,20	33,70
1027	1300	0,6655	0,35	66,20	33,45

Generatorgas aus 50 % O_2 und 50 % N_2; II = 2 Atm.

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	1	50,00	—	50,00
327	600	1	50,00	—	50,00
427	700	1,0035	49,56	0,61	49,83
527	800	1,0295	45,65	5,83	48,52
627	900	1,1065	34,03	21,30	44,67
727	1000	1,23	15,50	46,00	38,50
827	1100	1,308	3,80	61,60	34,60
927	1200	1,326	1,10	65,20	33,70
1027	1300	1,3305	0,43	66,10	33,47

Generatorgas aus 50 % O_2 und 50 % N_2; II = 3 Atm.

t° C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	1,5	50,00	—	50,00
327	600	1,5	50,00	—	50,00
427	700	1,5045	49,55	0,60	49,85
527	800	1,538	46,20	5,07	48,73
627	900	1,6345	36,55	17,93	45,52
727	1000	1,814	18,60	41,87	39,53
827	1100	1,9455	5,45	59,40	35,15
927	1200	1,986	1,40	64,80	33,80
1027	1300	1,9955	0,45	66,07	33,48

Generatorgas aus 50% O_2 und 50% N_2; II = 4 Atm.

t°C	T	P	Volumprozentische Zusammensetzung		
			CO_2	CO	N_2
227	500	2	50,00	—	50,00
327	600	2	50,00	—	50,00
427	700	2,0053	49,60	0,54	49,86
527	800	2,0443	46,68	4,43	48,89
627	900	2,1615	37,89	16,15	45,96
727	1000	2,384	21,20	38,40	40,40
827	1100	2,588	5,90	58,80	35,30
927	1200	2,6435	1,74	64,35	33,91
1027	1300	2,6605	0,46	66,05	33,49

Fig. 1, 2 und 3 geben die volumprozentische Zusammensetzung des idealen Generatorgases für verschiedene Temperaturen und Drucke in Diagrammen.

Hieraus ergeben sich folgende bemerkenswerte Thatsachen:

1. In allen Fällen ist der Kohlensäuregehalt der idealen Generatorgase bei niederen Temperaturen ein Maximum, das praktisch bis nahe 500° C. konstant bleibt.

2. Mit steigender Temperatur sinkt der Kohlensäuregehalt und wird zwischen etwa 800 bis 1000° C. nahezu Null.

3. Der Kohlenoxydgehalt ist bis zu etwa 400° C. fast Null.

4. Mit steigender Temperatur wächst der Kohlenoxydgehalt und erreicht zwischen 800 und 1000° C. ein Maximum.

5. Der Kohlensäuregehalt des Gases ist bei gleicher Temperatur umso grösser, je grösser der Sauerstoffgehalt der „Primärluft" ist.

6. Der Kohlenoxydgehalt des Gases wird bei hohen Temperaturen grösser, wenn der Sauerstoffgehalt der „Primärluft" wächst.

Um daher ein Generatorgas von möglichst hohem Heizwerte, also von hohem Kohlenoxydgehalte, zu gewinnen, muss:

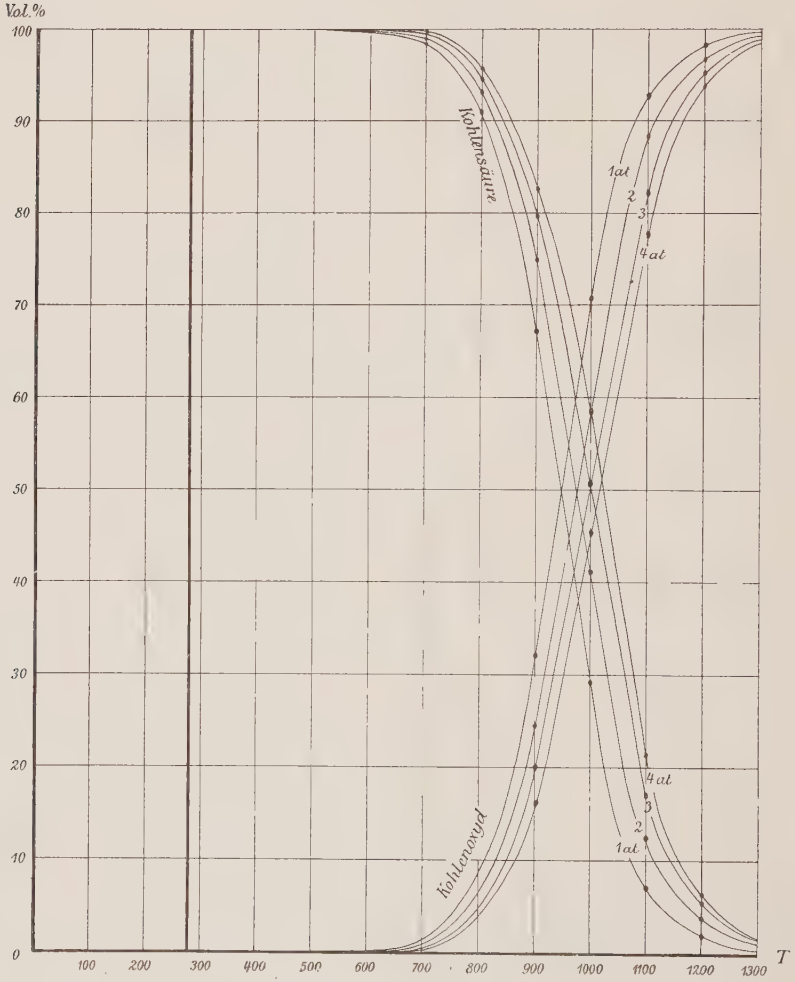
1. Bei gleichem Sauerstoffgehalte der „Primärluft" die Vergasungstemperatur eine hohe sein, doch reicht für die Praxis eine Temperatur von 700 bis 900° C. vollkommen hin, weil bei diesen Temperaturen der maximale Kohlenoxydgehalt nahezu erreicht ist.

2. Bei hohen Vergasungstemperaturen wächst die Güte des Generatorgases, also sein Kohlenoxydgehalt, mit dem Sauerstoffgehalte der „Primärluft".

Will man hingegen im Generator möglichst viel Kohlensäure erzeugen, wie dies beim „Heissblasen" des Wassergasprozesses der

Fall sein könnte, um eine rasche Temperatursteigerung zu erzielen, so ist dies, wenn das Gleichgewicht erreicht werden soll, nur bei Temperaturen unter 400 bis 500° C. zu erreichen, da mit steigender Temperatur die Menge des gebildeten Kohlenoxyds rasch wächst, die der

Fig. 1.



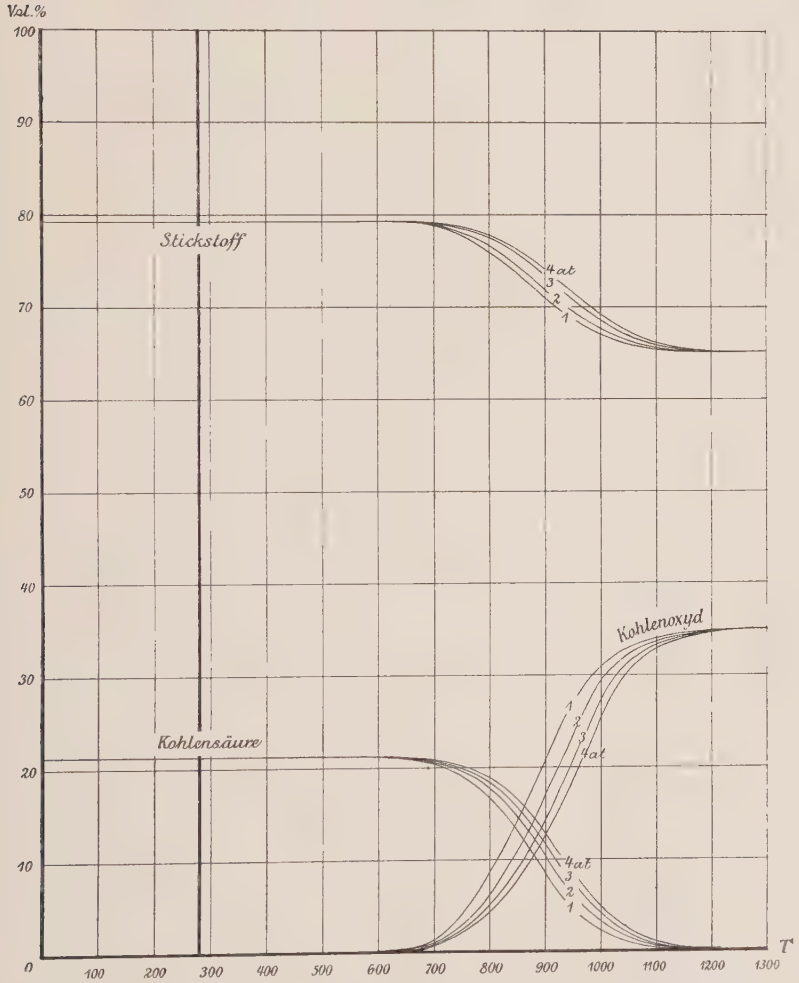
Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus reinem Sauerstoff.

Kohlensäure aber abnimmt. Wird also im Generator der Gleichgewichtszustand thatsächlich erreicht, so kann — wenn beim Betriebe auf eine möglichst grosse CO_2-Ausbeute hingearbeitet wird — keine hohe Generatortemperatur erzielt werden. Auch eine

Steigerung des Sauerstoffgehaltes der „Primärluft“ ändert hieran nichts.

Für die technische Beurteilung des Prozesses erscheint es noch wichtig, das Volumverhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ bezw. $\frac{CO_2}{CO + CO_2}$ und $\frac{CO}{CO + CO_2}$,

Fig. 2.



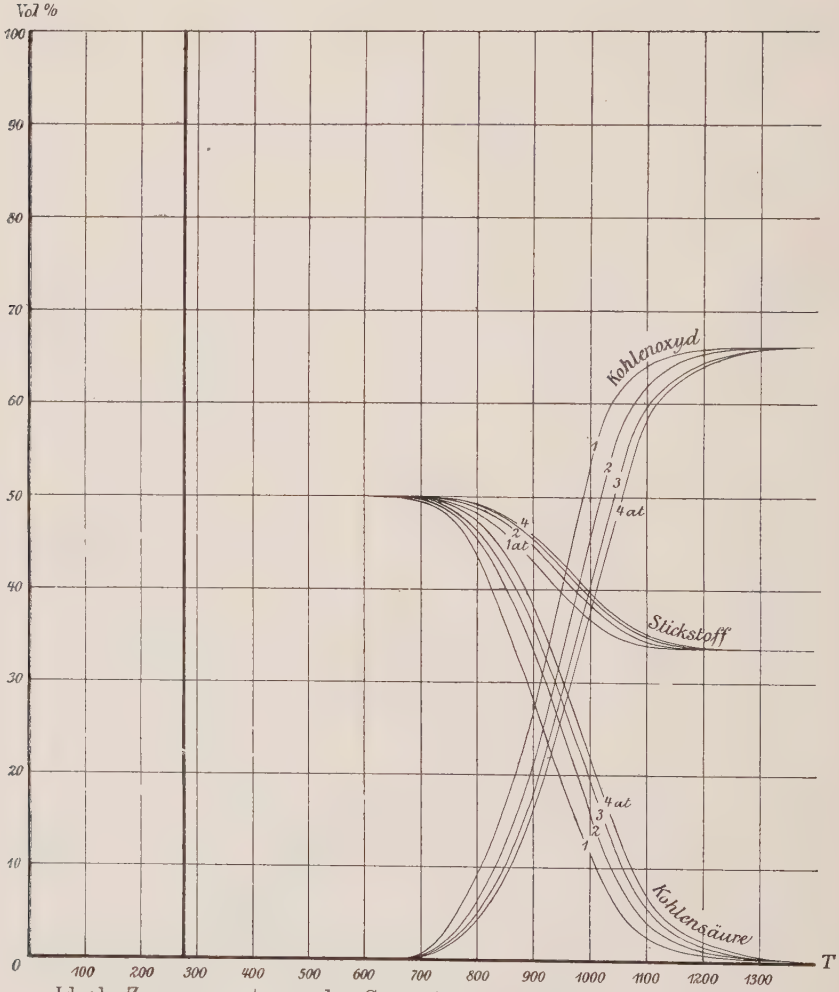
Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus trockener Luft.

ferner die von einem bestimmten Luftvolumen vergaste Kohlenstoffmenge und das zur Vergasung einer beliebigen Kohlenstoffmenge nötige Luftquantum in Betracht zu ziehen.

Die Volumverhältnisse $CO_2 : CO$; $CO_2 : (CO + CO_2)$ und $CO : (CO + CO_2)$.

Diese Verhältnisse sind in den folgenden Tabellen (s. p. 433) zusammengestellt.

Fig. 3.



Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus 50%igem Sauerstoff.

Das Verhältnis $CO_2 : CO$ gibt nur ganz allgemein das Verhältnis des vollständig verbrannten Kohlenstoffes zum gebildeten Kohlenoxyde. Hingegen geben die Verhältnisse $CO_2 : (CO + CO_2)$ und $CO : (CO + CO_2)$ den Prozentgehalt des als CO_2, beziehungsweise als CO vergasten Kohlen-

Tabelle für $\frac{CO_2}{CO}$.

Reiner O_2 von				Atmosph. Luft von				50 % O_2 von				T
1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.	1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.	1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.	
24999	35713,3	43477,3	49999	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	500
812	1148,4	1406	1665,7	2,07	3,165	3,835	5,891	4,932	7,583	9,25	10,88	600
69,09	97,9	120	139,28	0,0862	0,149	0,203	0,25	0,2746	0,4101	0,559	0,697	700
10,371	14,867	18,317	21,227	0,00571	0,00729	0,00964	0,01026	0,0122	0,01687	0,024	0,0368	800
2,073	3,0306	3,9	4,574	0,00494	0,00523	0,00610	0,0067	0,003012	0,003012	0,005287	0,00727	900
0,4214	0,70343	0,9309	1,127	0,0026	0,0039	0,00406	0,00465	0,000751	0,000751	0,002257	0,003102	1000
0,07817	0,14682	0,209	0,0266	—	—	—	0,00086	—	—	—	—	1100
0,0158	0,03093	0,0459	0,06033	—	—	—	—	—	—	—	—	1200
0,005025	0,01010	0,01041	0,01348	—	—	—	—	—	—	—	—	1300

Tabelle für $\frac{CO_2}{CO + CO_2}$.

0,99996	0,9999716	0,999977	0,99998	1	1	1	1	1	1	1	1	500
0,99877	0,99913	0,9993	0,9994	0,6743	0,7599	0,7932	0,8172	0,8314	0,8835	0,9024	0,9353	600
0,98573	0,98989	0,9917	0,9928	0,0794	0,1297	0,1690	0,2000	0,2154	0,2908	0,3585	0,4093	700
0,91206	0,93697	0,9482	0,95501	0,00568	0,00724	0,009546	0,01015	0,1205	0,1660	0,2343	0,3551	800
0,67458	0,7519	0,7959	0,8206	0,004913	0,0052	0,006066	0,006655	0,03003	0,0303	0,0526	0,0722	900
0,2965	0,41295	0,4821	0,5298	0,0026	0,0038	0,00404	0,004623	0,00750	0,00755	0,02252	0,03003	1000
0,0725	0,128025	0,1728	0,2101	—	—	—	0,00087	—	—	—	—	1100
0,01555	0,0300	0,0435	0,0569	—	—	—	—	—	—	—	—	1200
0,0050	0,0100	0,0103	0,0133	—	—	—	—	—	—	—	—	1300

Tabelle für $\frac{CO}{CO + CO_2}$ (Gütezahl).

0,00004	0,000028	0,000023	0,00002	—	—	—	—	—	—	—	—	500
0,00123	0,00087	0,0007105	0,0006	0,326	0,2401	0,2068	0,1387	0,1686	0,1165	0,0976	0,08798	600
0,01427	0,010111	0,008263	0,0072	0,9206	0,8703	0,8311	0,8000	0,7845	0,7093	0,6415	0,5873	700
0,08794	0,063026	0,051767	0,04499	0,9943	0,9928	0,9905	0,9890	0,9879	0,9834	0,9766	0,9645	800
0,32542	0,248085	0,204077	0,1794	0,9951	0,9948	0,9940	0,9933	0,9970	0,9970	0,9947	0,9928	900
0,7035	0,58705	0,5178815	0,4702	0,9978	0,9962	0,9960	0,9953	0,9992	0,9992	0,9978	0,9970	1000
0,9275	0,87198	0,8272	0,7899	1	1	1	0,9992	1	1	1	1	1100
0,98445	0,9700	0,9565	0,9431	1	1	1	1	1	1	1	1	1200
0,995	0,9900	0,9897	0,9867	1	1	1	1	1	1	1	1	1300

stoffes vom gesamten vergasten Kohlenstoffe, oder mit anderen Worten die Ausbeute an CO_2 und CO bezogen auf den vergasten Kohlenstoff. — Es zeigt sich, dass die relative Kohlenoxydausbeute sowohl mit der Temperatur als mit abnehmendem Sauerstoffgehalte der „Primärluft" und mit abnehmendem Drucke wächst, während sich die Kohlensäureausbeute gleichzeitig verringert.

Die von einem bestimmten Luftvolum vergaste Kohlenstoffmenge.

Bei 0° C. und 1 Atm. Druck nimmt 1 Kilogrammmolekül jedes beliebigen Gases den Raum von 22,42 m^3 ein. 1 m^3 Gas enthält somit unter diesen Bedingungen $\frac{1}{22{,}42} = 0{,}0446$ Kilogrammmoleküle Gas. Hiernach berechnet sich in einfacher Weise der Gehalt von 1 m^3 idealem Generatorgas an CO_2, sowie an CO, und die Summe dieser Zahlen gibt seinen Gehalt an Kilogrammatomen Kohlenstoff. (Aus Bequemlichkeitsrücksichten sind in den folgenden Tabellen Grammmoleküle angegeben.)

1 m^3 ideales Generatorgas enthält mit reinem O_2 vergast Grammmoleküle.

	von 1 Atm. Druck		von 2 Atm. Druck		von 3 Atm. Druck		von 4 Atm. Druck	
T	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
500	44,5982	0,0018	44,5987	0,0013	44,599	0,001	44,991	0,0009
600	44,51	0,09	44,56	0,04	44,57	0,03	44,58	0,02
700	43,96	0,64	44,15	0,45	44,24	0,36	44,28	0,32
800	40,68	3,92	41,79	2,81	42,30	2,30	42,60	2
900	30,09	14,51	32,55	11,05	35,50	9,10	36,6	8
1000	13,23	31,37	18,42	26,18	21,50	23,10	23,63	20,97
1100	3,24	41,36	5,71	38,89	7,71	36,89	11,37	35,23
1200	0,69	43,91	0,74	43,26	1,95	42,65	2,54	42,06
1300	0,23	44,37	0,45	44,15	0,46	44,14	0,60	44,00

Mit Luft.

T	von 1 Atm. Druck			von 2 Atm. Druck			von 3 Atm. Druck			von 4 Atm. Druck		
	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2
500	9,37	—	35,23	9,37	—	35,23	9,37	—	35,23	9,37	—	35,23
600	7,25	3,49	33,86	7,85	2,48	34,27	8,09	2,10	34,41	8,25	1,40	34,95
700	1,16	13,54	29,90	1,84	12,41	30,35	2,35	11,59	30,66	2,74	10,94	30,92
800	0,08	15,29	29,23	0,11	15,29	29,20	0,140	15,27	29,19	0,15	15,22	29,23
900	0,07	15,35	29,18	0,07	15,35	29,18	0,09	15,34	29,17	0,10	15,30	29,20
1000	0,04	15.40	29,16	0,05	15,38	29,17	0,06	15,38	29,16	0,06	15,36	29,18
1100	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	0,01	15,44	29,15
1200	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1
1300	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1	—	15,5	29,1

Mit 50% Sauerstoff.

T	von 1 Atm. Druck			von 2 Atm. Druck			von 3 Atm. Druck			von 4 Atm. Druck		
	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2	CO_2	CO	N_2
500	22,3	—	22,3	22,3	—	22,3	22,3	—	22,3	22,3	—	22,3
600	19,36	3,92	21,32	20,29	2,68	21,63	20,63	2,23	21,74	20,8506	1,9178	21,8316
700	5,98	21,76	16,86	7,87	19,22	17,51	9,52	17,04	18,04	10,7085	15,3647	18,5268
800	0,35	29,25	15	0,49	29,08	15,03	0,69	28,80	15,11	1,04	28,34	15,22
900	0,09	29,62	14,89	0,09	29,62	14,89	0,16	29,53	14,91	0,21	29,46	14,93
1000	0,02	29,70	14,88	0,02	29,70	14,88	0,07	29,64	14,89	0,0892	29,6144	14,8964
1100	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,7348	14,8652
1200	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,7348	14,8652
1300	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,735	14,865	—	29,7348	14,8652

Multipliziert man diese Zahlen mit den entsprechenden Molekular- bezw. Atomgewichten, so erhält man den Gehalt von 1 m^3 des Gases an den betreffenden Stoffen in Grammen.

Aehnlich findet man den Gehalt eines Kubikmeters Generatorgas an Grammmolekülen „Primärluft“, wenn man zum halben Prozentgehalte an CO die Prozentgehalte von CO_2 und N_2 addiert und diese Summe mit $\frac{32+4,28}{5}=28,8$ und mit $\frac{1}{22,42}=0,0446$ multipliziert ($28,8 \times 0,0446 = 12,84$).

Bedenkt man, dass 44,6 Grammmoleküle einem Kubikmeter „Primärluft“ von 0° C. und 1 Atm. Druck entsprechen, so berechnen sich hieraus die folgenden Werte für die von 1 m^3 Primärluft vergasten Grammatome Kohlenstoff:

1 m^3 Primärluft vergast Grammmoleküle:

a) Reiner Sauerstoff:

T	1 Atm. Druck			2 Atm. Druck			3 Atm. Druck			4 Atm. Druck		
	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C
500	44,6002	0,0018	44,60	44,5987	0,0013	44,6000	44,599	0,001	44,600	44,5991	0,0001	44,6000
600	44,51	0,09	44,60	44,56	0,04	44,60	44,57	0,03	44,60	44,58	0,02	44,60
700	43,96	0,64	44,60	44,17	0,46	44,63	44,59	0,04	44,63	44,44	0,32	44,76
800	42,55	4,10	46,65	43,37	2,92	46,29	43,42	2,36	45,78	43,58	2,04	45,62
900	35,94	17,31	53,25	37,15	12,61	49,76	39,53	10,13	49,66	40,21	8,79	49,00
1000	20,41	48,38	68,79	26,09	37,08	63,17	29,01	31,17	60,18	30,89	27,41	58,30
1100	3,04	77,12	83,16	10,12	68,95	79,07	13,15	62,91	76,06	18,79	50,73	69,52
1200	1,35	86,47	87,82	1,44	84,00	85,44	3,73	81,73	85,46	4,81	79,59	84,40
1300	0,46	88,29	88,75	0,89	87,44	88,33	0,91	87,41	88,32	1,18	86,77	87,95

b) Trockene Luft:

T	1 Atm. Druck			2 Atm. Druck			3 Atm. Druck			4 Atm. Druck		
	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C
500	9,37	—	9,37	9,37	—	9,37	9,37	—	9,37	9,37	—	9,37
600	7,25	3,49	10,74	7,85	2,48	10,33	8,09	2,10	10,19	8,25	1,40	9,65
700	1,17	13,62	14,79	1,85	12,47	14,32	2,36	11,63	13,99	2,74	10,94	13,68
800	0,08	15,89	15,97	0,11	15,75	15,86	0,14	15,64	15,78	0,15	15,54	15,69
900	0,08	17,08	17,16	0,08	16,78	16,86	0,10	16,60	16,70	0,11	16,42	16,53
1000	0,05	18,21	18,26	0,06	18,04	18,10	0,07	17,84	17,91	0,07	17,70	17,77
1100	—	18,54	18,54	—	18,64	18,64	—	18,65	18,65	0,01	18,47	18,48
1200	—	18,73	18,73	—	18,72	18,72	—	18,71	18,71	—	18,70	18,70
1300	—	18,74	18,74	—	18,73	18,73	—	18,74	18,74	—	18,73	18,73
					c) 50 %iger Sauerstoff:							
500	22,30	—	22,30	22,30	—	22,30	22,30	—	22,30	22,30	—	22,30
600	19,36	3,92	23,28	20,29	2,68	22,97	20,63	2,23	22,86	20,85	1,92	22,77
700	6,00	21,85	27,85	7,89	19,28	27,17	9,54	17,10	26,64	10,74	15,41	26,15
800	1,41	30,59	32,00	0,50	29,97	30,47	0,71	29,55	30,26	1,06	28,98	30,04
900	0,10	34,28	34,38	0,09	32,53	32,62	0,17	32,44	32,61	0,23	32,05	32,28
1000	0,03	40,46	40,49	0,03	37,34	37,37	0,09	37,49	37,58	0,11	36,65	36,76
1100	—	43,73	43,73	—	42,30	42,30	—	42,30	42,30	—	42,12	42,12
1200	—	44,12	44,12	—	43,99	43,99	—	43,98	43,98	—	43,84	43,84
1300	—	44,43	44,43	—	44,41	44,41	—	44,41	44,41	—	44,39	44,39

Multipliziert man diese Zahlen mit 12, so erhält man die Anzahl Gramme Kohlenstoff, welche von 1 m^3 „Primärluft“ vergast werden können.

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t^0 C	T	1 m^3 Primärluft vergast Gramme Kohlenstoff			
		a) Reiner Sauerstoff:			
227	500	535,2	535,2	535,2	535,2
327	600	535,2	535,2	535,2	535,2
427	700	535,2	535,6	535,6	537,1
527	800	559,8	555,5	548,4	547,4
627	900	639,0	597,1	595,9	588,0
727	1000	825,5	758,0	732,2	699,6
827	1100	997,9	948,8	912,7	834,2
927	1200	1053,8	1025,3	1025,5	1012,8
1027	1300	1065,0	1060,0	1059,8	1055,4
		b) Trockene Luft:			
227	500	112,44	112,44	112,44	112,44
327	600	128,88	123,96	122,28	115,80
427	700	177,48	171,84	167,88	164,16
527	800	191,64	190,32	189,36	188,28
627	900	205,92	192,32	200,40	198,36
727	1000	219,12	217,20	214,92	213,24
827	1100	222,48	223,68	223,80	221,76
927	1200	224,76	224,64	224,52	224,40
1027	1300	224,88	224,76	224,88	224,76

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t° C	T	1 m³ Primärluft vergast Gramme Kohlenstoff			
		c) 50%iger Sauerstoff:			
227	500	267,60	267,60	267,60	267,60
327	600	279,36	275,64	274,32	273,24
427	700	334,20	326,04	319,68	313,80
527	800	384,00	365,64	363,12	360,48
627	900	412,56	391,44	391,32	387,36
727	1000	485,88	448,44	450,96	441,12
827	1100	524,76	507,60	507,60	505,44
927	1200	529,44	527,88	527,76	526,08
1027	1300	533,16	532,92	532,92	532,68

Zur Vergasung einer bestimmten Kohlenstoffmenge erforderliches Luftquantum.

Aus der vorigen Tabelle berechnet sich ohne weiters das zur Vergasung von 1 kg Kohlenstoff erforderliche Luftquantum in Kubikmetern:

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t° C	T	Zur Vergasung von 1 kg Kohlenstoff erforderliches Luftquantum in Kubikmetern			
		a) Reiner Sauerstoff:			
227	500	1,868	1,868	1,868	1,868
327	600	1,868	1,868	1,868	1,868
427	700	1,868	1,867	1,867	1,862
527	800	1,786	1,800	1,823	1,827
627	900	1,565	1,675	1,678	1,701
727	1000	1,211	1,319	1,366	1,429
827	1100	1,002	1,054	1,095	1,098
927	1200	0,949	0,975	0,975	0,987
1027	1300	0,939	0,904	0,943	0,947
		b) Trockene Luft:			
227	500	8,895	8,895	8,895	8,895
327	600	7,760	8,065	8,180	8,235
427	700	5,635	5,815	5,955	6,090
527	800	5,215	5,255	5,280	5,310
627	900	4,855	5,200	4,990	5,040
727	1000	4,565	4,605	4,655	4,690
827	1100	4,495	4,470	4,465	4,510
927	1200	4,445	4,450	4,455	4,455
1027	1300	4,445	4,445	4,445	4,445

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4. Atm.
t°C	T	Zur Vergasung von 1 kg Kohlenstoff erforderliches Luftquantum in Kubikmetern			
		c) 50%iger Sauerstoff:			
227	500	3,737	3,737	3,737	3,737
327	600	3,579	3,627	3,645	3,659
427	700	2,992	3,067	3,128	3,187
527	800	2,604	2,735	2,754	2,774
627	900	2,423	2,554	2,555	2,581
727	1000	2,058	2,229	2,217	2,267
827	1100	1,905	1,970	1,970	1,978
927	1200	1,889	1,894	1,894	1,901
1027	1300	1,875	1,876	1,876	1,877

Generatorgasmenge, welche aus 1 m³ Primärluft gewonnen werden kann.

Die Gasmenge, welche mittels 1 m³ „Primärluft“ gewonnen werden kann, ergibt sich wie folgt:

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t°C	T	m³ Generatorgas, die aus 1 m³ Primärluft gewonnen werden kann			
		a) Reiner Sauerstoff:			
227	500	1,000	1,000	1,000	1,000
327	600	1,006	1,000	1,000	1,000
427	700	1,007	1,005	1,004	1,003
527	800	1,046	1,032	1,026	1,023
627	900	1,194	1,141	1,113	1,098
727	1000	1,543	1,415	1,349	1,307
827	1100	1,864	1,773	1,705	1,653
927	1200	1,969	1,942	1,916	1,892
1027	1300	1,990	1,980	1,979	1,973
		b) 50%iger Sauerstoff:			
227	500	1,000	1,000	1,000	1,000
327	600	1,000	1,000	1,000	1,000
427	700	1,004	1,003	1,003	1,003
527	800	1,046	1,031	1,026	1,022
627	900	1,157	1,117	1,098	1,088
727	1000	1,362	1,298	1,265	1,237
827	1100	1,471	1,445	1,422	1,416
927	1200	1,483	1,483	1,479	1,474
1027	1300	1,494	1,494	1,493	1,493

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t°C	T	m^3 Generatorgas, die aus 1 m^3 Primärluft gewonnen werden kann			
		c) Trockene Luft:			
227	500	1,000	1,000	1,000	1,000
327	600	1,000	1,000	1,000	1,000
427	700	1,006	1,005	1,004	1,003
527	800	1,039	1,030	1,024	1,021
627	900	1,112	1,093	1,081	1,073
727	1000	1,185	1,173	1,159	1,152
827	1100	1,204	1,203	1,201	1,196
927	1200	1,208	1,208	1,207	1,206
1027	1300	1,209	1,209	1,209	1,208

Generatorgasmenge, die aus einem Kilogramm Kohlenstoff gewonnen werden kann.

Druck		1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.	4 Atm.
t°C	T	m^3 Generatorgas[1]), die aus 1 kg Kohlenstoff gewonnen werden kann			
		a) Reiner Sauerstoff:			
bei allen Temperaturen		1,868	1,868	1,868	1,868
		b) 50 %iger Sauerstoff:			
227	500	3,737	3,737	3,737	3,737
327	600	3,579	3,627	3,645	3,659
427	700	3,004	3,076	3,137	3,197
527	800	2,824	2,825	2,827	2,846
627	900	2,803	2,804	2,805	2,834
727	1000	2,803	2,803	2,803	2,808
827	1100	2,802	2,802	2,801	2,803
927	1200	2,801	2,801	2,801	2,802
1027	1300	2,801	2,801	2,801	2,802
		c) Trockene Luft:			
227	500	8,895	8,895	8,895	8,895
327	600	7,760	8,065	8,180	8,235
427	700	5,669	5,844	5,979	6,108
527	800	5,418	5,423	5,426	5,433
627	900	5,400	5,410	5,415	5,426
727	1000	5,398	5,402	5,419	5,421
827	1100	5,381	5,384	5,386	5,388
927	1200	5,370	5,376	5,378	5,380
1027	1300	5,370	5,374	5,374	5,275

[1]) Auf 0° C. und 1 Atm. Druck reduziert.

Zur Herstellung von 1 m³ idealem Generatorgas erforderliche Menge Kohlenstoff und Primärluft.

Druck		1 Atm.		2 Atm.		3 Atm.		4 Atm.	
Temperatur		Zur Erzeugung von 1 m³ Generatorgas[1]) erforderliche Menge von							
t° C.	T	Kohlenstoff kg	Luft m³	Kohlenstoff kg	Luft m³	Kohlenstoff kg	Luft m³	Kohlenstoff kg	Luft m³
		a) Reiner Sauerstoff:							
227	500	0,535	1,000	0,535	1,000	0,535	1,000	0,535	1,000
327	600	0,535	0,994	0,535	1,000	0,535	1,000	0,535	1,000
427	700	0,535	0,993	0,535	0,995	0,535	0,996	0,535	0,997
527	800	0,535	0,956	0,535	0,969	0,535	0,975	0,535	0,978
627	900	0,535	0,838	0,535	0,876	0,535	0,898	0,535	0,911
727	1000	0,535	0,648	0,535	0,707	0,535	0,741	0,535	0,765
827	1100	0,535	0,536	0,535	0,564	0,535	0,587	0,535	0,605
927	1200	0,535	0,508	0,535	0,515	0,535	0,522	0,535	0,529
1027	1300	0,535	0,503	0,535	0,505	0,535	0,505	0,535	0,507
		b) 50 %iger Sauerstoff:							
227	500	0,267	1,000	0,268	1,000	0,268	1,000	0,268	1,000
327	600	0,279	1,000	0,276	1,000	0,274	1,000	0,273	1,000
427	700	0,332	0,996	0,325	0,997	0,319	0,997	0,313	0,997
527	800	0,354	0,956	0,355	0,970	0,353	0,975	0,353	0,978
627	900	0,357	0,864	0,357	0,895	0,356	0,911	0,356	0,919
727	1000	0,357	0,734	0,357	0,770	0,357	0,790	0,356	0,808
827	1100	0,357	0,679	0,357	0,692	0,357	0,703	0,357	0,700
927	1200	0,357	0,674	0,357	0,674	0,357	0,676	0,357	0,678
1027	1300	0,357	0,669	0,357	0,669	0,357	0,670	0,357	0,669
		c) Trockene Luft:							
227	500	0,112	1,000	0,112	1,000	0,112	1,000	0,112	1,000
327	600	0,129	1,000	0,124	1,000	0,122	1,000	0,116	1,000
427	700	0,176	0,994	0,171	0,995	0,167	0,996	0,164	0,997
527	800	0,184	0,962	0,185	0,971	0,185	0,977	0,184	0,979
627	900	0,185	0,899	0,185	0,915	0,185	0,925	0,185	0,932
727	1000	0,185	0,844	0,185	0,852	0,185	0,863	0,185	0,868
827	1100	0,186	0,831	0,186	0,831	0,186	0,832	0,185	0,836
927	1200	0,186	0,828	0,186	0,828	0,186	0,828	0,186	0,829
1027	1300	0,186	0,827	0,186	0,827	0,186	0,827	0,186	0,828

Bei dem aus reinem Sauerstoff erzeugten Gase ist der Kohlenstoffgehalt der Volumeinheit von Druck und Temperatur unabhängig, weil ja gleiche Volumen CO_2 und CO auch gleiche Mengen Kohlenstoff enthalten. Bei stickstoffhältigem Gase ist dies natürlich nicht der Fall.

[1]) Auf 0° C. und 1 Atm. Druck reduziert.

Wir haben bisher vom idealen Generatorgase gesprochen, d. i. von einem Gase, das durch Einwirkung von trockener „Primärluft" auf glühenden Kohlenstoff entsteht, wenn beim Verbrennungsprozesse der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im folgenden wollen wir nun auch den Fall in Betracht ziehen, dass der Gleichgewichtszustand nicht erreicht werde.

Die Verbrennungsvorgänge im Generator hat Dr. H. Strache sehr anschaulich in folgender Weise geschildert[1]):

Jede einzelne Koksschicht besteht aus Koksstücken und dazwischen frei bleibenden Lufträumen, die um so grösser sind, je grobstückiger der Koks angewendet wird. Aber auch die Summe aller Zwischenräume ist um so grösser, je grobkörniger der Koks ist. Bei faustgrossen Stücken mögen diese Zwischenräume etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ des ganzen Querschnittes ausmachen; sie sind es, welche die Luftdurchlässigkeit des Generators bedingen. Jedes Koksstück ist umgeben von einer an manchen Stellen millimeterdicken, an anderen Stellen mehrere Centimeter starken Luftschicht. An der Berührungsstelle zwischen Koks und Luft findet die Verbrennung statt; hier muss sofort die Verbrennungstemperatur auftreten, die für kalten Koks ca. 1250° beträgt, wenn die Verbrennung zu CO erfolgt[2]) (würde sich direkt CO_2 bilden, so würde sie noch weit höher sein[3]); sobald der durch die Abgase vorgewärmte Koks zur Verbrennung gelangt, steigt diese Temperatur auf etwa 1700°.

An der Berührungsfläche zwischen Koks und Luft sind nun sicher alle Bedingungen gegeben, um die Verbrennung zunächst zu CO vor sich gehen zu lassen[4]); denn zufolge des Unterschiedes zwischen den spezifischen Gewichten gleich dicker Schichten des festen Kohlenstoffes und der Luft befinden sich an der Berührungsstelle auf je 1500 Gewichtsteile Kohlenstoff nur je 1 Gewichtsteil Sauerstoff, also ist hier sicher Kohlenstoff im Ueberschusse und auch die zur Reduktion des CO_2 erforderliche hohe Temperatur ist vorhanden. Würde sich hier zunächst CO_2 bilden, so müsste diese sofort in CO übergehen, also kann sich wohl überhaupt in erster Reihe nur CO bilden.

Dieses an der Koksoberfläche gebildete CO wird aber in der

---

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1903.

[2]) Nach H. Le Chatelier, Strache gibt dieselbe mit 1500° zu hoch an.

[3]) Nach H. Le Chatelier 2040°.

[4]) Die Bildung von erheblichen CO_2-Mengen ist wohl nach dem früher Gesagten wegen der hohen Temperatur der Verbrennung ausgeschlossen.

nicht weit davon entfernten Sauerstoffzone sofort zu CO_2 verbrennen [1]), so dass als das Resultat der Verbrennung in den untersten Schichten eines Generators stets CO_2 beobachtet wird, trotz der hohen Temperatur, die dort herrscht.

Es ist auch sicher, dass in den Zwischenräumen zwischen den Koksstücken der untersten Schicht grosse Mengen Sauerstoff vorhanden sind, die hier passieren, ohne die Koksoberfläche berührt zu haben. Wenn man bedenkt, dass die wirkliche Geschwindigkeit in den Zwischenräumen zwischen den Koksstücken 4- bis 5mal so gross ist, als die auf den ganzen freien Querschnitt des Generators berechnete, und wenn man diese letztere z. B. mit 2 $^m/_{Sek.}$ annimmt, so erhält man als wirkliche Geschwindigkeit in den Zwischenräumen 8—10 m pro Sekunde, so dass eine Schicht von d m Höhe in $^1/_{100}$ Sekunde durchstrichen wird. Es ist wohl klar, dass der in der Mitte der Hohlräume von mehreren Quadratcentimetern Querschnitt befindliche Sauerstoff in dieser kurzen Zeit keine Berührung mit Koks finden kann und somit unverändert die höheren Schichten erreicht, wo er das von unten kommende CO dort, wo er mit demselben zusammentrifft, nachträglich zu CO_2 verbrennt, während er unverändert erhalten bleibt, solange er nicht mit CO in Berührung kommt. Es ist daher sehr erklärlich, dass man auch in Schichten von einigen Decimetern Höhe noch CO_2 und auch unveränderten Sauerstoff finden kann, trotzdem in erster Linie CO und dann erst CO_2 gebildet wurde.

Diese eine Koksschicht passierende Sauerstoffmenge wird dazu dienen, die nächst höhere Koksschicht in gleicher Weise zu verbrennen, erst zu CO, dann zu CO_2. Dort, wo aber von unten kommende CO_2 auf glühende Kohle trifft, wird schon Reduktion zu CO stattfinden, und es ist sehr wahrscheinlich, dass man in einer bestimmten Schichthöhe CO, CO_2 und O nebeneinander nachweisen könnte, wenn man die Gase in gleicher Schichthöhe, aber von verschiedenen Punkten absaugen würde; denn es bedarf keines Beweises, dass man Sauerstoff finden müsste, wenn das zur Probenahme bestimmte Rohr gerade über einen der Hohlräume gehalten würde, durch den der Luftstrom passiert, und dass CO gefunden werden müsste, wenn man es an eine Stelle hält, wo eben ein CO_2-Strom hellglühenden Koks getroffen hat.

---

[1]) Weil hier Luft- bezw. Sauerstoffüberschuss vorhanden ist, und durch diesen Luftüberschuss gleichzeitig auch eine Abkühlung des zuerst gebildeten heissen CO + N_2-Gemisches erfolgt.

Durch den wiederholten Anprall an Koksstücke wird natürlich in den höheren Schichten eine allmähliche Mischung der Gase erzielt, so dass schliesslich kein freier O mehr neben CO existieren kann. Ist nun die Temperatur der oberen Schichten gering, so erleidet die von unten her kommende Kohlensäure keine Veränderung; in dem Masse aber, in dem sich die oberen Schichten an den heissen Gasen erhitzen, nimmt auch die Reduktion der CO_2 [1]) zu.

Die Zone, in welcher überhaupt Verbrennung stattfindet, wird für eine bestimmte Windgeschwindigkeit und bestimmte Korngrösse eine konstante sein. Sie wird um so höher sein, je grösser die Windgeschwindigkeit und je grösser die Zwischenräume (Korngrösse) sind; denn sie wächst mit der Unvollkommenheit der Mischung der Gase. Die Temperatur in der Verbrennungszone wird der Verbrennungstemperatur des heissen Koks entsprechen und bei Verwendung kalten Windes etwa 1700° betragen.

Die höheren Schichten werden bei beginnendem Anheizen des Generators kalt sein und daher CO_2 entweichen lassen. Allmählich werden sie sich durch die Uebertragung der Verbrennungsgase erhitzen und die heisse Zone wird von unten nach oben wachsen, indem gleichzeitig Reduktion der unten gebildeten CO_2 stattfindet, und nach lange andauerndem Blasen ist schliesslich ein Zustand denkbar, wo die ganze Kokssäule die Verbrennungstemperatur des heissen Kohlenstoffes in kalter Luft angenommen hat, und nur mehr Kohlenoxyd entweicht.

Sehr schön werden diese Betrachtungen durch Versuche Boudouards illlustriert, welcher durch ein mit Holzkohle etc. gefülltes, erhitztes Rohr Luft mit verschiedener Geschwindigkeit strömen liess und die so erhaltenen Gase untersuchte. Er erhielt bei 800° C.:

Volumprozent	Geschwindigkeit pro Minute in Litern				
	0,10	0,27	1,30	1,465	3,20
CO_2	18,2	18,43	18,92	19,9	19,4
CO	5,2	3,8	1,88	1,83	0,93
O_2	—	0,47	0,94	—	0,93
N_2 (Differenz)	76,6	77,30	78,26	78,27	78,74

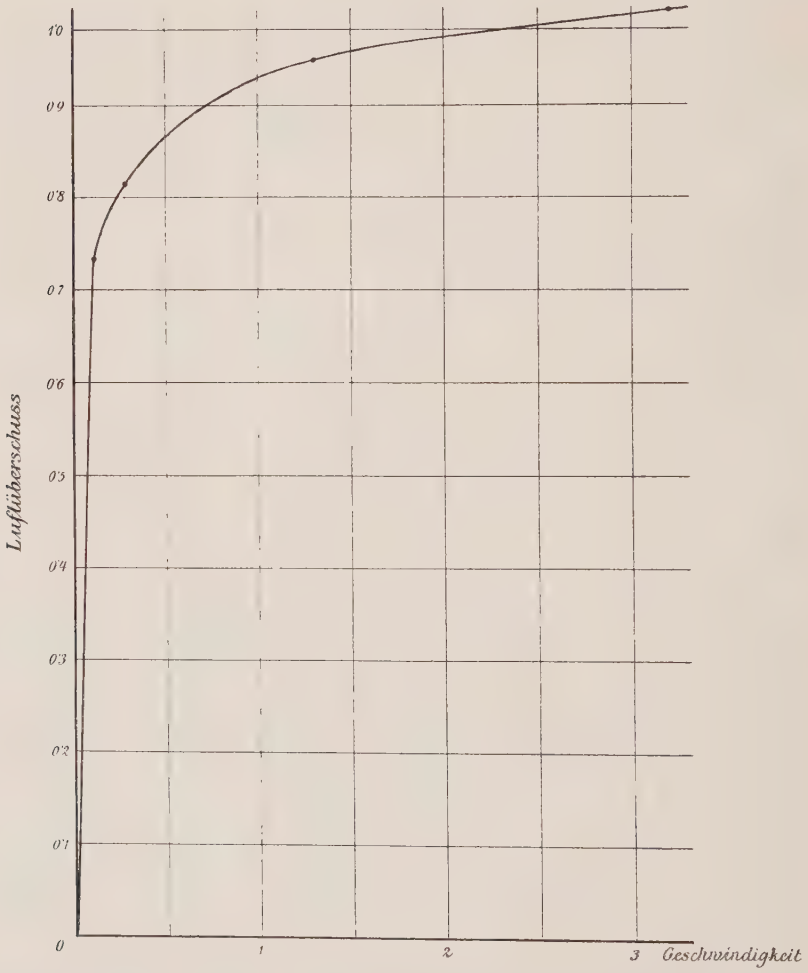
Dem erreichten Gleichgewichte würde bei dieser Temperatur entsprechen:

[1]) Beziehungsweise der Zerfall nach der Gleichung $2CO = CO_2 + C$ ab.

Kohlensäure . . .	0,92	Volumprozent
Kohlenoxyd . . .	34,32	„
Stickstoff	74,76	„

Wie man sieht, enthalten die Gase des Boudouardschen Versuches ganz bedeutend überwiegende Kohlensäuregehalte bei stark

Fig. 4.



reduzierten CO-Gehalten, und überdies in drei unter fünf Fällen auch noch freien Sauerstoff.

Um der Sache etwas näher zu treten, wollen wir die Gase in ihre Elementarbestandteile zerlegen. Wir erhalten so in 22,42 Litern Gas:

Geschwindigkeit pro Minute in Litern	Gramm-Atome Kohlenstoff (Dampf)			Mole Sauerstoff				Stickstoff	Primärluft
	in CO_2	in CO	Total	in CO_2	in CO	frei	Total		
0	0,92	34,32	35,24	0,92	17,62	—	18,54	64,76	83,30
0,10	18,2	5,2	23,4	18,2	2,6	—	20,8	76,6	97,4
0,27	18,43	3,8	22,23	18,43	1,9	0,47	20,8	77,30	98,1
1,30	18,92	1,88	20,80	18,92	0,94	0,94	20,8	78,26	99,06
1,465	19,9	1,83	21,73	18,9	0,92	—	20,18	78,27	98,45
3,20	19,4	0,93	20,33	19,4	0,47	0,93	21,20	78,74	99,94

Nehmen wir an, dass unmittelbar an der Berührungsstelle zwischen Gasstrom und glühender Kohle das Gleichgewicht thatsächlich erreicht worden sei, so müssen — da für dieses das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO_2 + CO}$ = 0,0261 ist — gebildet worden sein:

Geschwindigkeit in Litern	Mole CO_2	Mole CO	darin Sauerstoff	entsprechende Luftmenge
0,10	0,61	22,79	12,01	57,19
0,27	0,58	21,65	11,41	54,33
1,30	0,54	20,26	10,67	50,81
1,465	0,54	20,19	10,64	50,67
3,20	0,53	19,80	10,43	49,67

Zieht man das thatsächlich für die ursprüngliche Verbrennung benützte Luftvolum von jenem der Primärluft (siehe die vorige Tabelle) ab, so erhält man die überschüssige Luftmenge, aus welcher sich der Luftüberschuss einfach berechnet (siehe auch Fig. 4):

Geschwindigkeit pro Minute in Litern	In 100 Volumen Generatorgas Volumen			Von 100 Volumen Primärluft		n-facher Luftüberschuss
	Primärluft	Luft zur ursprüngl. Verbrennung	überschüssige Luft	zur ursprüngl. Verbrennung	Ueberschuss	
0,10	97,40	57,19	40,21	58,72	41,28	0,737
0,27	98,10	54,33	43,77	55,38	44,62	0,805
1,30	99,06	50,81	48,25	51,29	48,71	0,949
1,465	98,45	50,67	47,78	51,46	48,54	0,943
3,20	99,94	49,67	50,27	49,70	50,30	1,012

Wie man sieht, wächst der Luftüberschuss — wie ja auch zu erwarten war — mit der Windgeschwindigkeit. Aber ersterer wächst

viel langsamer als letzterer. Dies erklärt sich daraus, dass die Verbrennung nur in einer relativ dünnen Oberflächenschicht des Luftstromes erfolgt, so dass sich das Volum der Verbrennungsgase zum Gesamtvolum der Primärluft als ein Ausdruck von der Form

$$d \frac{v^{2/3}}{v} = d \cdot v^{1/3}$$

darstellen wird.

Gehen wir von der Annahme aus, dass unter allen Umständen ursprünglich in gleicher Zeit auch die gleiche Kohlenstoffmenge verbrannt worden sei, und setzen wir die zu dieser Verbrennung erforderliche Luftmenge = 1, so wird in der gegebenen Zeit thatsächlich das Luftvolum $1 + n$ die Kohlen passiert haben. Es müsste somit $1 + n$ den Geschwindigkeiten proportional sein. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall, weil die Verbrennung der Kohle nicht allein an der Berührungsfläche mit der Primärluft erfolgt, sondern um so weiter ins Innere hinein fortschreitet, je langsamer sich der Luftstrom bewegt. Mit anderen Worten: die Dicke der ursprünglichen Verbrennungszone wird um so grösser werden müssen, je kleiner die Geschwindigkeit des Luftstromes ist. Die relative Grösse dieser Dicke ergibt sich nun aus dem Ausdrucke

$$d = \frac{1 + n}{v^{1/3}}$$

und wir erhalten so:

$v = 0$	$\lg (1 + n) = 0$	$\frac{1}{3} \log . v = -\infty$	$\log d = +\infty$	$d = \infty$
0,1	0,2398	— 0,3333	0,5731	3,742
0,27	0,2565	— 0,1895	0,4460	2,793
1,30	0,2898	+ 0,0380	0,2518	1,786
1,465	0,2885	+ 0,0553	0,2332	1,711
3,20	0,3036	+ 0,1684	0,1352	1,365

In welcher Weise der Wert von d von jenem von v abhängt, soll nicht weiter untersucht werden.

Die Sache lässt sich übrigens noch von einem anderen Standpunkte aus betrachten.

Wie schon früher erwähnt, wird sich unmittelbar an der Berührungsfläche zwischen der glühenden Kohle — ja entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit in einer verschieden dicken Schicht des Luftstromes — das der wirklichen Vergasungstemperatur entspre-

chende Gleichgewicht herstellen müssen. Im weiteren Verlaufe wird aber eine Störung dieses Gleichgewichtes dadurch eintreten müssen, dass sich die äussere Gasschicht allmählich mit der inneren Luftschicht mischt, sich hierbei abkühlt und demzufolge, sowie wegen des hierdurch entstehenden Sauerstoffüberschusses ein Teil des ursprünglich vorhandenen Kohlenoxydes zu Kohlensäure verbrennt.

Greifen wir nochmals auf die Boudouardschen Versuche bei 800° und verschiedener Luftgeschwindigkeit zurück, so können wir aus dem Gehalte der Gase an freiem Sauerstoff die entsprechende Luftmenge berechnen, diese von der Gaszusammensetzung in Abzug bringen und die dem so erhaltenen Gasgemische entsprechende Gleichgewichtstemperatur ermitteln und mit der thatsächlichen Vergasungstemperatur (800° C. = 1073° abs.) vergleichen. Wir erhalten so:

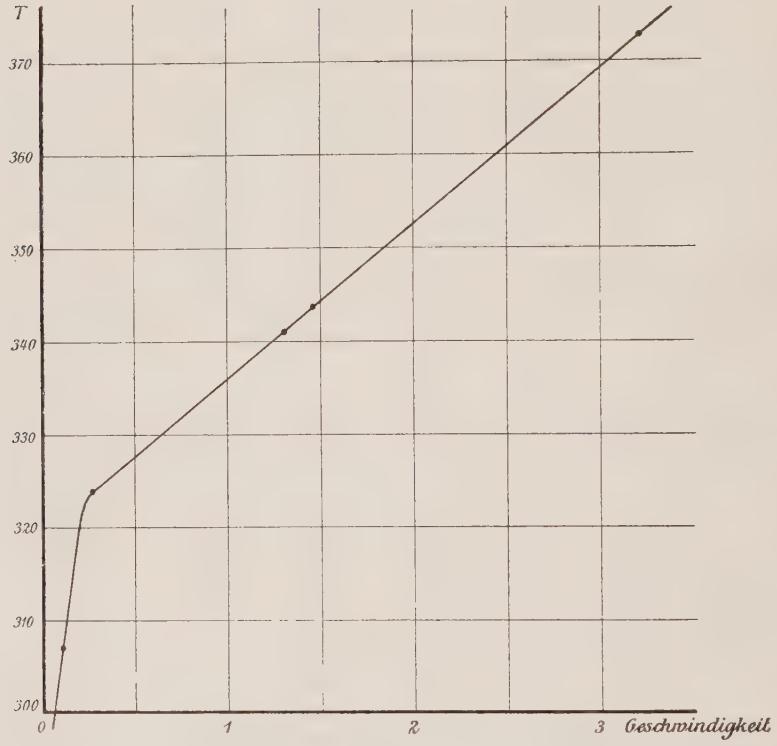
	Geschwindigkeit pro Minute in Litern					
	0	0,10	0,27	1,30	1,465	3,20
freier Sauerstoff Volumprozent . .	—	—	0,47	0,94	—	0,93
entsprechende Luftmenge Volumprozent	—	—	2,24	4,48	—	4,43
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozent CO_2 .	0,92	18,2	18,85	19,81	19,9	20,29
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozent CO .	34,32	5,2	3,89	1,98	1,83	0,97
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozent N_2 .	64,76	76,6	77,26	78,21	78,27	78,74
der Zusammensetzung entsprechende Vergasungstemperatur in absoluter Temperatur	1073°	763°	749°	732°	729°	700°
selbe liegt niederer als die wirkliche Vergasungstemperatur um .	0°	307°	324°	341°	344°	373°

Wie aus dieser Tabelle und aus dem Diagramm (Fig. 5) hervorgeht, liegt die der thatsächlichen Zusammensetzung der Gase entsprechende „ideale“ Vergasungstemperatur durchaus unter der wirklichen, und es besteht die Kurve dieser Temperaturdifferenzen aus zwei nahezu geradlinigen Aesten, die durch ein kurzes, scharf gekrümmtes Kurvenstück miteinander verbunden sind. Im fast horizontal verlaufenden Aste überwiegt offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit, während im steil aufsteigenden Aste die Windgeschwindigkeit hauptsächlich massgebend ist.

Natürlich hängt die Lage und Gestalt dieser Kurven nicht allein von der Vergasungstemperatur, sondern auch von der Stückgrösse und Schütthöhe der Kohlen ab; aber dieselben werden unter vergleichbaren Umständen in allen Fällen den nämlichen Charakter besitzen müssen,

und es dürfte namentlich die Lage des Wendepunktes zur Charakteristik der Verhältnisse herangezogen werden können. Mit steigender Vergasungstemperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit; der Wendepunkt der Kurve wird somit nach rechts rücken. In ähnlicher Weise

Fig. 5.



Temperaturdifferenz zwischen der wirklichen und der scheinbaren Vergasungstemperatur.

wird wohl auch Vergrösserung der Schütthöhe und Verkleinerung der Korngrösse wirken müssen.

Freilich machen sich hierbei noch mancherlei andere Einflüsse geltend, wie Reibung des Gasstromes an den Kohlenstücken, Wärmeübertragung vom aufsteigenden Gase auf die höheren Kohlenschichten, Höhenlage des Temperaturmaximums im Generator u. a. m., welche eine weitere Verfolgung dieser Betrachtungen wesentlich erschweren.

B. Wassergas.

Indem wir uns nun der Besprechung des Wassergasprozesses zuwenden, wollen wir auch hier zunächst die Theorie desselben betrachten.

a) Theorie des Wassergasprozesses.

Bekanntlich entsteht Wassergas durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen. Hierbei treten zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander auf, und es wird von den Umständen — namentlich der Temperatur — abhängen, welche von beiden vorwalten wird.

Die beiden Reaktionen, die hier in Frage kommen, sind folgende:

I. $$C + H_2O = CO + H_2,$$

bei höheren Temperaturen vorwaltend, und

II. $$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2,$$

bei niedrigeren Temperaturen dominierend.

Unser System besteht somit aus den Stoffen: Kohlenstoff, Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, von denen der Kohlenstoff als feste Phase auftritt, während alle übrigen zusammen die Gasphase bilden.

Zur Ermittelung des Gleichgewichtes in der Gasphase müssen wir zunächst eine Reaktion zwischen den in derselben auftretenden Bestandteilen aufsuchen. Wir erhalten eine solche einfach, wenn wir die zweite der früher erwähnten Reaktionsgleichungen von der ersten abziehen. Wir kommen so zu der Reaktion:

III. $$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Es ist dies eine umkehrbare Reaktion, bei welcher aus 2 Volumen ($CO_2 + H_2$) wieder 2 Volumen ($CO + H_2O$) entstehen, die also bei Temperaturen, bei welchen das Wasser als Dampf auftritt (und nur um solche kann es sich hier handeln) vom Drucke unabhängig ist. Da bei der Bildung von Wasser aus den Elementen weniger Wärme frei wird (im Mittel pro umgesetztes Mol bei gewöhnlicher Temperatur um 9740 cal.), als die Zersetzung von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff erfordert, verläuft der Prozess im Sinne der von links nach rechts gelesenen Gleichung endotherm, also unter Wärmebindung. Es wird also das Gleichgewicht bei steigender Temperatur nach rechts verschoben werden.

Für das isotherme Gleichgewicht der Reaktion III. gilt der Ausdruck:

$$\frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K_1,$$

oder

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = K_1 \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}}.$$

Es sind somit bei jeder Temperatur eine unendliche Reihe von Gleichgewichtszuständen möglich, indem jedem beliebigen Werte von $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ ein anderer reeller Wert von $\frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}}$ entspricht. Diese im ersten Augenblicke überraschende Thatsache erklärt sich einfach daraus, dass das Gleichgewicht offenbar von den Mengen Kohlensäure und Wasserstoff, bezw. von Kohlenoxyd und Wasserdampf abhängig sein muss, die ursprünglich (d. h. im Anfangssysteme) vorhanden waren.

In unserem Falle besteht jedoch das Anfangssystem aus Kohle und Wasserdampf, und es handelt sich daher darum, zu erfahren, wieviele Atome Kohlenstoff unter den gegebenen Verhältnissen von einem Mole Wasserdampf vergast werden können. Zu diesem Zwecke müssen wir eine Reaktion zu Hilfe rufen, an welcher auch der feste Kohlenstoff beteiligt ist, und die überdies das Verhältnis $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ zu berechnen gestattet. Als solche können wir zweckmässig die Reaktion

IV. $$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

wählen. Dieses Gleichgewicht ist nicht unabhängig vom Drucke, da hier aus 1 Volum Kohlensäure 2 Volumen Kohlenoxyd entstehen. (Der feste Kohlenstoff kommt nicht in Betracht, weil derselbe ja in der Gasphase nicht auftritt.) Hieraus ergibt sich, dass auch das Wassergasgleichgewicht vom Drucke nicht unabhängig sein kann, und zwar wird das Wassergas um so mehr Kohlensäure und um so weniger Kohlenoxyd enthalten müssen, je grösser der Druck wird, unter dem wir arbeiten.

Um nun die Beziehungen zwischen Druck und Wassergasgleichgewicht zu ermitteln, wollen wir einfachheitshalber in folgender Weise verfahren:

Für das Gleichgewicht $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ gilt bekanntlich die Gleichung[1]):

[1]) Wir bedienen uns hier, da wir es mit Gasvolumen zu thun haben, bequemer Weise der numerischen Konzentrationen.

$$\frac{20809{,}38}{T} + 4{,}329 \log . T - 0{,}0025\, T + 2{,}3026\, [\log P + \log K_2] = 31{,}5$$

oder

$$\log . K_2 = 13{,}6802 + 0{,}001085\, T - \frac{9037{,}3404}{T} - 1{,}88 \log . T - \log . P.$$

Setzen wir in letzterer Gleichung

$$13{,}6802 + 0{,}001085\, T - \frac{9037{,}3404}{T} - 1{,}88 \log T = A,$$

so können wir auch schreiben:

$$\log . K_2 = \log . \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = A - \log . P.$$

Der beliebigen Temperaturen entsprechende Wert von A lässt sich ohne weiteres berechnen. Man erhält so:

t° C.	T° abs.	0,001085 T	$\frac{9037{,}3404}{T}$	1,88 log T	A
400	673	0,73022	13,428	5,3167	0,66572—5
600	873	0,9472	10,352	5,5291	0,7463—2
800	1073	1,1642	8,4223	5,6976	0,7245
1000	1273	1,3812	7,0991	5,8371	2,1252
1200	1473	1,5982	6,1353	5,9563	3,1868
1400	1673	1,8152	5,4018	6,0603	4,0333
1600	1873	2,0322	4,825	6,1524	4,7350

Hieraus ergibt sich dann mittels der früher gegebenen Gleichung $\log K_2 = A - \log . P$ und K_2, indem man für P, d. i. für den Druck des Systems $CO_2 + CO$ beliebige Werte einsetzt [1]). So erhält man beispielsweise für 800° C.:

P in Atm.	K_2	P in Atm.	K_2	P in Atm.	K_2
0,01	530,28	0,09	58,920	0,8	6,6284
0,02	265,14	0,1	53,028	0,9	5,8920
0,025	212,11	0,2	26,514	1,0	5,3028
0,03	176,76	0,25	21,211	1,5	3,5352
0,04	132,57	0,3	17,676	2,0	2,6514
0,05	106,05	0,4	13,257	2,5	2,1211
0,06	88,38	0,5	10,605	3,0	1,7676
0,07	75,734	0,6	8,8380	4,0	1,3257
0,075	70,703	0,7	7,5735	5,0	1,0605
0,08	66,284	0,75	7,0703	10,0	0,53028

[1]) P ist die Summe der Partialdrucke von CO_2 und CO.

Nun ist aber[1]):

$$K_2 = \frac{(\overline{C}_{CO})^2}{\overline{C}_{CO_2}},$$

und daher

$$(\overline{C}_{CO})^2 = K_2 \,.\, \overline{C}_{CO_2},$$

oder, weil

$$\overline{C}_{CO_2} = 1 - \overline{C}_{CO}$$

ist,

$$(\overline{C}_{CO})^2 + K_2 \,.\, \overline{C}_{CO} = K_2,$$

und somit:

$$\overline{C}_{CO} = -\frac{K_2 \pm \sqrt{K_2^2 + 4K_2}}{2}$$

und

$$\overline{C}_{CO_2} = 1 - \overline{C}_{CO}.$$

Wir kommen so für 800° C. zu folgenden Werten:

P in Atm.	$\overline{C}_{CO}$	$\overline{C}_{CO_2}$	$\log.\frac{\overline{C}_{CO_2}}{\overline{C}_{CO}} = \alpha$	P in Atm.	$\overline{C}_{CO}$	$\overline{C}_{CO_2}$	$\log.\frac{\overline{C}_{CO_2}}{\overline{C}_{CO}} = \alpha$
0,01	0,995	0,005	0,70115—3	0,4	0,934	0,0660	0,84919—2
0,02	0,995	0,005	0,70115—3	0,5	0,9205	0,0795	0,93635—2
0,025	0,9935	0,0065	0,81574—3	0,6	0,907	0,0930	0,01087—1
0,03	0,993	0,007	0,84815—3	0,7	0,8945	0,1055	0,07167—1
0,04	0,99	0,010	0,00436—2	0,75	0,88838	0,11162	0,099255—1
0,05	0,99	0,010	0,00436—2	0,8	0,8825	0,1175	0,12433—1
0,06	0,988	0,012	0,08442—2	0,9	0,8712	0,1288	0,16980—1
0,07	0,988	0,012	0,08442—2	1,0	0,8603	0,1397	0,21055—1
0,075	0,98705	0,01295	0,11793—2	1,5	0,8130	0,1870	0,36175—1
0,08	0,985	0,015	0,18265—2	2,0	0,7740	0,2260	0,46537—1
0,09	0,983	0,017	0,23790—2	2,5	0,741085	0,258915	0,5433045—1
0,1	0,981	0,019	0,28708—2	3,0	0,712675	0,287325	0,6054825—1
0,2	0,965	0,035	0,55954—2	4,0	0,664835	0,335165	0,70254—1
0,25	0,95665	0,04335	0,656235—2	5,0	0,627975	0,372025	0,7726275—1
0,3	0,949	0,051	0,73030—2	10,0	0,50981	0,49019	0,982952—1

(Diese Tabelle gibt die volumprozentische Zusammensetzung von Generatorgas, das aus reinem Sauerstoff bei verschiedenem Drucke hergestellt wurde und zeigt, welch grossen Einfluss der Druck auf die Zusammensetzung des Luftgases ausübt.)

Um nun aus diesen Angaben die ideale Zusammensetzung des Wassergases und den zugehörigen Druck desselben (bezw. jenen des

[1]) $\overline{C}$ bedeutet die numerische Konzentration.

eingeblasenen Wasserdampfes) zu berechnen, wollen wir zunächst bedenken, dass der Sauerstoff des im Wassergase enthaltenen Kohlenoxydes und der Kohlensäure nur dem zersetzten Wasserdampfe entstammen, also dem freien Wasserstoff entsprechen muss. Es ist also:

$$\overline{C}_{CO} + 2\overline{C}_{CO_2} = \overline{C}_{H_2}.$$

Andererseits ist für das vom Drucke unabhängige Gleichgewicht:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

$$K_1 = \frac{\overline{C}_{CO} \cdot \overline{C}_{H_2O}}{\overline{C}_{CO_2} \cdot \overline{C}_{H_2}},$$

und somit:

$$\overline{C}_{H_2O} = K_1 \cdot \overline{C}_{H_2} \cdot \frac{\overline{C}_{CO_2}}{\overline{C}_{CO}},$$

oder:

$$\log \cdot \overline{C}_{H_2O} = \log K_1 + \log \overline{C}_{H_2} + \log \frac{\overline{C}_{CO_2}}{\overline{C}_{CO}}$$

$$= \log K_1 + \log \cdot \overline{C}_{H_2} + \alpha.$$

Bevor wir weiter rechnen können, müssen wir den Wert der Konstante K_1 (der nur von der Temperatur, nicht aber vom Drucke abhängig ist) berechnen. Unter Anwendung von numerischen Konzentrationen gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{R}\int \frac{Q \cdot d\,T}{T^2} + (N'' - N')\,l \cdot P + l \cdot K_1 = \text{Konst.}$$

Hierin ist $R = 2$, $N'' = N' = 2$, und daher $N'' - N' = 0$, so dass wir auch schreiben können:

$$0{,}5\int \frac{Q\,d\,T}{T^2} + l\,K_1 = \text{Konst.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ berechnet sich bei 15^0 C. $= -$ 9740 cal.

Andererseits ist nach dem Kirchhoffschen Satze $Q_T = Q_0 + (c_I - c_{II})\,T$, worin Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte, c_I und c_{II} aber die Wärmekapazitäten des Systemes im Anfangs- bezw. Endzustande bedeuten. Setzen wir für die spezifische Wärme die Le Chatelierschen Werte ein, und bedenken wir, dass das Endsystem aus $CO + H_2O$, das Anfangssystem aber aus $CO_2 + H_2$ besteht, so erhält man:

$$c_{II} = 6{,}5 + 0{,}0029\,T + 6{,}5 + 0{,}0006\,T$$
$$c_{I} = 6{,}5 + 0{,}0037\,T + 6{,}5 + 0{,}0006\,T$$
$$c_{I} - c_{II} = + 0{,}0008\,T.$$

Es ist somit

$$Q_T = Q_0 + 0{,}0008\,T^2$$

oder nach Einsetzen des Wertes von Q_T für 18° C.:

$$Q_T = - 9803{,}6 + 0{,}0008\,T^2.$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichgewichtsgleichung ein, so erhält man:

$$0{,}5 \int \left(- \frac{9803{,}6\,d\,T}{T^2} + 0{,}0008\,d\,T \right) + 1\,K_1 = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{4901{,}8}{T} + 0{,}0004\,T + 1\,K_1 = \text{Konst.}$$

oder endlich, wenn wir statt der natürlichen Logarithmen gemeine wählen:

$$\frac{4901{,}8}{T} + 0{,}0004\,T + 2{,}30259 \log . K_1 = \text{Konst.}$$

Setzen wir schliesslich in dieser Gleichung nach den Beobachtungen O. Hahns für 986° C. (1259° abs.) $K_1 = 1{,}54$, so ergibt sich der Wert der Konstanten zu + 4,813, und wir können die Gleichgewichtsgleichung auch schreiben:

$$\frac{4901{,}8}{T} + 0{,}0004\,T + 2{,}30259 \log . K_1 = + 4{,}813,$$

und hieraus folgt:

$$\log K = \frac{4{,}813}{2{,}30259} - \frac{1}{2{,}30259} \left[\frac{4901{,}8}{T} + 0{,}0004\,T \right]$$
$$= 2{,}0980 - \frac{2129}{T} - 0{,}00017\,T.$$

Aus dieser Gleichung berechnen sich die folgenden Werte von K_1:

t° C.	$\frac{2129}{T}$	0,00017 T	log . K_1	K_1
400	3,1634	0,11441	0,82019—2	0,066098
600	2,4388	0,14841	0,51079—1	0,32418
800	1,9842	0,18241	0,93139—1	0,85386
1000	1,6724	0,21641	0,20919	1,6188
1200	1,4454	0,25041	0,40219	2,5246
1400	1,2725	0,28441	0,54109	3,4761
1600	1,1367	0,31841	0,64289	4,3943

Setzen wir nun in die früher entwickelte Gleichung:

$$\log . \overline{C}_{H_2O} = \log . K_1 + \log \overline{C}_{H_2} + \alpha$$

den für 800° C. berechneten Wert $\log K_1 = 0{,}93139 - 1$ (aus der vorstehenden Tabelle) ein, so erhalten wir:

Druck P des Systemes $CO + CO_2$	$\overline{C}_{CO}$	$\overline{C}_{CO_2}$	$\overline{C}_{H_2}$	$\overline{C}_{H_2O}$	Gesamtdruck Π des Wassergases
0,01	0,9950	0,0050	1,0050	0,0043123	0,020093
0,02	0,9950	0,0050	1,0050	0,0043123	0,041866
0,025	0,9935	0,0065	1,0065	0,0056227	0,050303
0,03	0,9930	0,0070	1,0070	0,0060614	0,060392
0,04	0,9900	0,0100	1,0100	0,008711	0,08075
0,05	0,9900	0,0100	1,0100	0,008711	0,10094
0,06	0,9880	0,0120	1,0120	0,010495	0,12135
0,07	0,9880	0,0120	1,0120	0,010495	0,14158
0,075	0,98705	0,01295	1,01295	0,011348	0,15182
0,08	0,9850	0,0150	1,0150	0,013198	0,16225
0,09	0,9830	0,0170	1,0170	0,015018	0,18288
0,1	0,9810	0,0190	1,0190	0,016852	0,20359
0,2	0,9650	0,0350	1,0350	0,032053	0,41342
0,25	0,95665	0,04335	1,04335	0,04037	0,52093
0,3	0,9490	0,0510	1,0510	0,048227	0,6299
0,4	0,9340	0,0660	1,0660	0,064319	0,85212
0,5	0,9205	0,0795	1,0795	0,079608	1,07955
0,6	0,9070	0,0930	1,0930	0,095693	1,31325
0,7	0,8945	0,1055	1,1055	0,11133	1,5518
0,75	0,88838	0,11162	1,11162	0,11930	1,6732
0,8	0,8825	0,1175	1,1175	0,12705	1,7957
0,9	0,8712	0,1288	1,1288	0,14250	2,0442
1,0	0,8603	0,1397	1,1397	0,15802	2,2977
1,5	0,8130	0,1870	1,1870	0,23313	3,6301
2,0	0,7740	0,2260	1,2260	0,30567	5,0634
2,5	0,74109	0,25891	1,25892	0,37557	6,5863
3,0	0,71268	0,28732	1,28733	0,44316	8,1914
4,0	0,66484	0,33516	1,3352	0,57475	11,64
5,0	0,62798	0,37202	1,3720	0,69402	15,33
10,0	0,50981	0,49019	1,4902	1,2234	37,136

Die vorstehende Tabelle gibt die Zusammensetzung des Wassergases, wenn das Volum von Kohlensäure und Kohlenoxyd zusammen = 1 gesetzt wird. Hieraus berechnet sich der Gesamtdruck des Systemes nach der Proportion:

$$(\overline{C}_{CO} + \overline{C}_{CO_2}) : (\overline{C}_{CO} + \overline{C}_{CO_2} + \overline{C}_{H_2} + \overline{C}_{H_2O}) = P : \pi.$$

Ueberdies erhält man aus dieser Tabelle die volumprozentische Zusammensetzung des Wassergases in einfacher Weise wie folgt:

Druck Π in Atmosphären	Volumprozent			
	CO	CO_2	H_2	H_2O
0,020093	49,52	0,2389	49,9978	0,2433
0,041866	49,52	0,2389	49,9978	0,2433
0,050303	49,376	0,32304	50,02208	0,27888
0,060392	49,327	0,34773	50,02246	0,30281
0,08075	49,042	0,49536	50,03272	0,42992
0,10094	49,042	0,49536	50,03272	0,42992
0,12135	48,851	0,59333	50,03736	0,51801
0,14158	48,851	0,59333	50,03736	0,51801
0,15182	48,760	0,63972	50,03944	0,56084
0,16225	48,565	0,73956	50,04412	0,66132
0,18288	48,375	0,83662	50,04824	0,74014
0,20359	48,185	0,93324	50,04148	0,83028
0,41342	46,684	1,6932	50,0704	1,5524
0,52093	45,911	2,0804	50,0718	1,9368
0,62990	45,209	2,4295	50,0680	2,2935
0,85212	43,844	3,0981	50,0402	3,0177
1,07955	42,633	3,6842	49,9974	3,6874
1,13325	41,440	4,2402	49,9204	4,3994
1,5518	40,351	4,7590	49,8690	5,0210
1,6732	39,822	5,0047	49,8304	5,3419
1,7957	39,316	5,2348	49,7856	5,6636
2,0442	38,357	5,6708	49,6986	6,2736
2,2977	37,442	6,0801	49,6020	6,8757
3,6301	33,592	7,7270	49,0470	9,6330
5,0634	30,572	8,9268	48,4256	12,0756
6,5863	28,130	9,8282	47,7864	14,2554
8,1914	26,101	10,523	47,147	16,229
11,64	22,847	11,518	45,883	19,752
15,33	20,482	12,134	44,750	22,634
37,136	13,728	13,200	40,128	32,944

In derselben Weise lässt sich die ideale Zusammensetzung des Wassergases für beliebige Temperaturen berechnen und man erhält schliesslich durch Interpolation die nachfolgenden Werte für Wassergas bei bestimmten Temperaturen und Drucken:

Volumprozent	Druck Π in Atmosphären											
	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0
	t = 400° C.											
CO	0,24	0,12	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
CO_2	10,88	7,86	5,97	5,04	4,46	3,73	3,27	2,97	2,73	2,40	2,15	1,55
H_2	21,99	15,84	11,99	10,12	8,94	7,48	6,56	5,94	5,47	4,82	4,31	3,11
H_2O	66,88	76,18	81,98	84,80	86,57	88,77	90,15	91,08	91,79	92,77	93,53	95,34

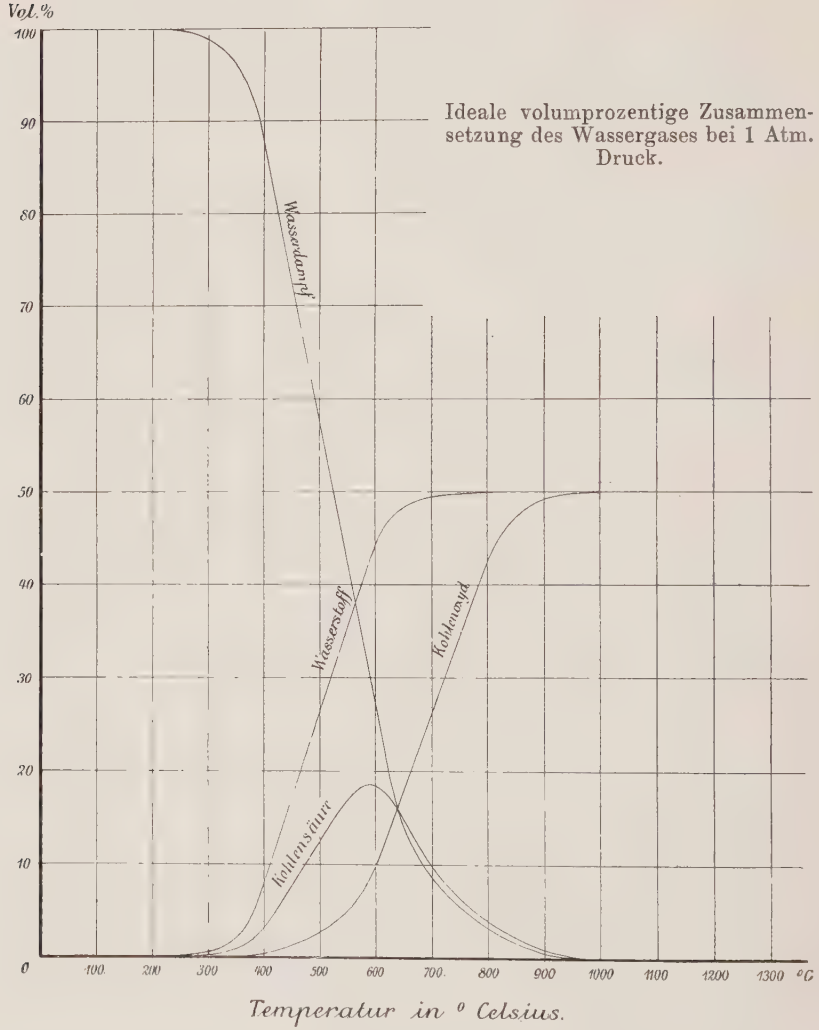
Volumprozent	Druck II in Atmosphären											
	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0
						t = 600° C.						
CO	26,66	18,87	14,65	11,56	10,03	8,14	6,99	6,20	5,61	4,78	4,22	2,87
CO_2	12,84	16,06	17,15	17,79	17,86	17,67	17,41	17,12	16,84	16,32	15,88	14,32
H_2	52,34	50,89	48,95	47,14	45,75	43,48	41,81	40,44	39,29	37,42	35,99	31,51
H_2O	8,16	14,18	19,25	23,51	26,36	30,71	33,79	36,24	38,26	41.48	43,91	51,30
						t = 800° C.						
CO	49,04	47,81	46,04	44,46	43,06	40,56	38,53	36,83	35,41	32,81	30,69	24,38
CO_2	0,50	1,13	2,02	2,80	3,48	4,66	5,59	6,34	6,95	8,02	8,88	11,05
H_2	50,03	50,07	50,08	50,06	50,02	49,88	49,71	49,51	49,21	48,85	48,45	46,48
H_2O	0,43	0,99	1,86	2,68	3,44	4,90	6,17	7,32	8,43	10,32	11,98	18,09
						t = 1000° C.						
CO	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,42	49,42	49,00	48,57	48,35	47,98	46,24
CO_2	—	—	—	—	—	0,25	0,25	0,45	0,61	0,71	0,87	1,59
H_2	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,92	49,92	49,90	49,79	49,77	49,72	49,42
H_2O	—	—	—	—	—	0,41	0,41	0,65	1,03	1,17	1,43	2,75
						t = 1200° C.						
CO	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,32	49,31	49,31
CO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,25	0,25
H_2	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,82	49,80	49,80
H_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,61	0,64	0,64
						t = 1400° C.						
CO	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
CO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50.00	50,00	50,00
H_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 6 und 7 gibt die ideale Zusammensetzung des Wassergases bei 1 und bei 4 Atm. Druck im Diagramme. Es zeigt sich hier im allgemeinen eine Verschiebung der Kurven mit wachsendem Drucke gegen höhere Temperaturen hin. Ferner zeigen diese Schaubilder, dass der Gehalt an unzersetztem Wasserdampf von einer gewissen Temperatur angefangen rasch abnimmt, während der Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff in gleicher Weise rasch steigt. Letztere beiden Kurven verlaufen in ihren mittleren Teilen nahezu parallel, doch erfolgt das Ansteigen der Wasserstoffkurve um etwa 200° C. tiefer als jene der Kohlenoxydkurve. Gleichzeitig mit der Wasserstoffkurve beginnt auch die Kohlensäurekurve (wenn auch langsam) zu steigen, bis

sie die Wasserdampfkurve schneidet und dann ziemlich gleichzeitig mit dieser fällt.

Hieraus ergibt sich für die Praxis, dass die günstigste Ver-

Fig. 6.

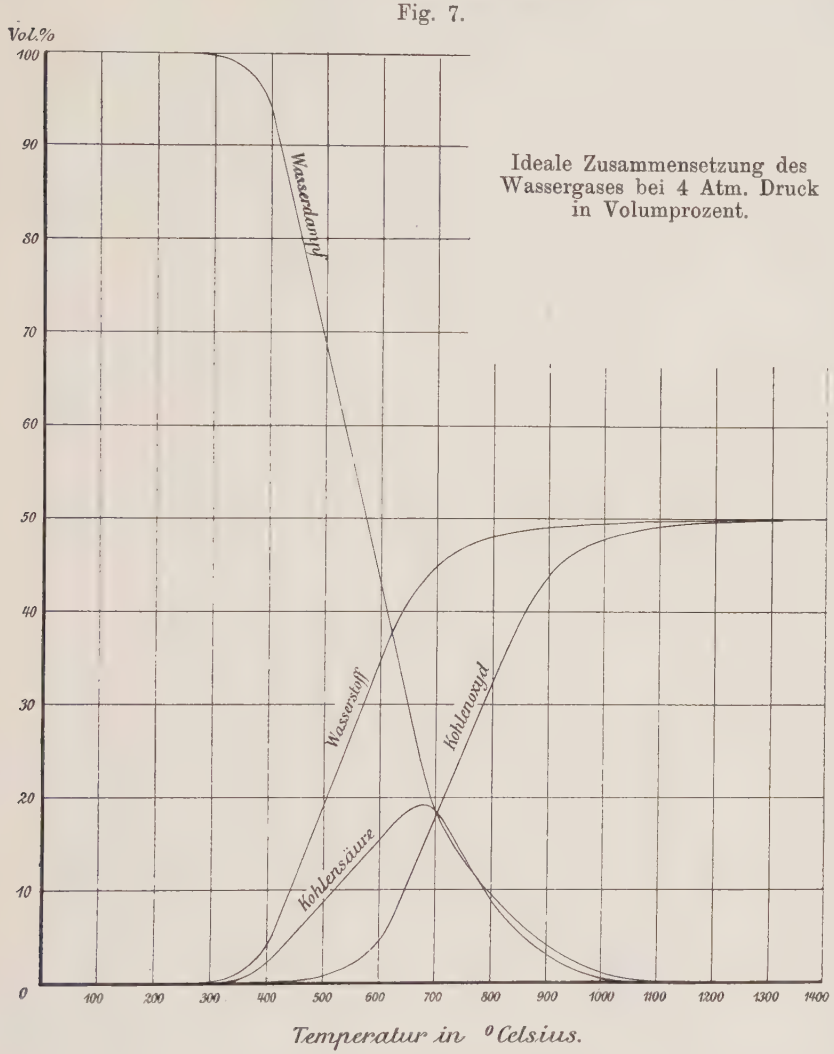


Ideale volumprozentige Zusammensetzung des Wassergases bei 1 Atm. Druck.

gasungstemperatur innerhalb eines Temperaturintervalles von etwa 200° liegt und mit dem Dampfdrucke steigt.

Noch deutlicher wird dies, wenn man den Gehalt des Wassergases an brennbaren Gasen ($CO + H_2$) berechnet (Fig. 8):

Fig. 7.



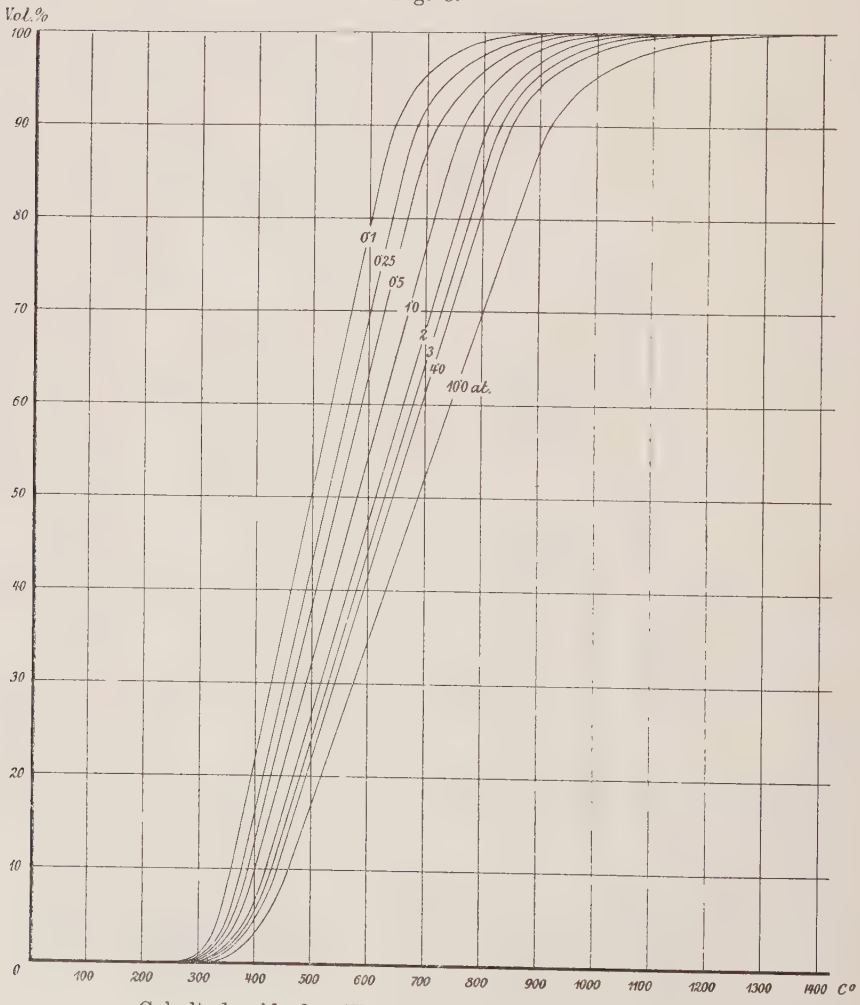
Ideale Zusammensetzung des Wassergases bei 4 Atm. Druck in Volumprozent.

Gehalt des idealen Wassergases an brennbaren Gasen in Prozent:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	22,23	79,00	99,07	100,00	100,00	100,00
0,25	15,96	69,76	97,88	100,00	100,00	100,00
0,5	12,05	63,60	96,12	100,00	100,00	100,00
0,75	10,16	58,70	94,52	100,00	100,00	100,00
1,0	8,97	55,78	93,08	100,00	100,00	100,00

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
1,5	7,50	51,62	90,44	99,34	100,00	100,00
2,0	6,58	48,80	88,24	99,34	100,00	100,00
2,5	5,95	46,64	86,34	98,90	100,00	100,00
3,0	5,48	44,90	84,62	98,36	100,00	100,00
4,0	4,83	42,20	81,66	98,12	99,14	100,00
5,0	4,32	40,21	79,14	97,70	99,11	100,00
10,0	3,11	34,38	70,86	95,66	99,11	100,00

Fig. 8.



Gehalt des idealen Wassergases an brennbaren Gasen.

Da die Verbrennung von 1 Mol CO 68600 cal., die von 1 Mol Wasserstoff zu flüssigem Wasser 68400 cal., praktisch also gleiche Wärmemengen liefert (etwa 68500 cal.), kann diese Tabelle auch unmittelbar zur Vergleichung des Brennwertes der verschiedenen Gase dienen. Da 1 Mol jedes Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck den Raum von 22,42 Liter einnimmt, erhält man den Brennwert von 1 m^3 obiger Gase in grossen Calorien, wenn man ihren Gehalt an brennbaren Gasen mit $\frac{1000 \times 68{,}5}{100 \times 22{,}42} = 30{,}6$ multipliziert:

Brennwert von 1 m^3 idealem Wassergas[1]) in grossen Calorien:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	680	2417	3032	3060	3060	3060
0,25	590	2135	2995	3060	3060	3060
0,5	369	1946	2941	3060	3060	3060
0,75	311	1715	2892	3060	3060	3060
1,0	274	1707	2848	3060	3060	3060
1,5	230	1580	2767	3040	3060	3060
2,0	201	1493	2700	3040	3060	3060
2,5	182	1427	2642	3026	3060	3060
3,0	168	1374	2589	3010	3060	3060
4,0	148	1353	2499	3002	3034	3060
5,0	132	1230	2422	2990	3033	3060
10,0	95	1052	2168	2927	3033	3060

Diese Zusammenstellung zeigt noch deutlicher, dass der Brennwert des idealen Wassergases

1. mit der Temperatur steigt,
2. mit dem Drucke fällt.

Bei einem Dampfdrucke von 1 bis 2 Atm. liegt die günstigste Vergasungstemperatur zwischen 800 und 1000°, bei 10 Atm. Dampfspannung hingegen zwischen 1000 und 1300°. Es wird sich daher nicht empfehlen, mit Wasserdampf von zu hoher Spannung zu arbeiten.

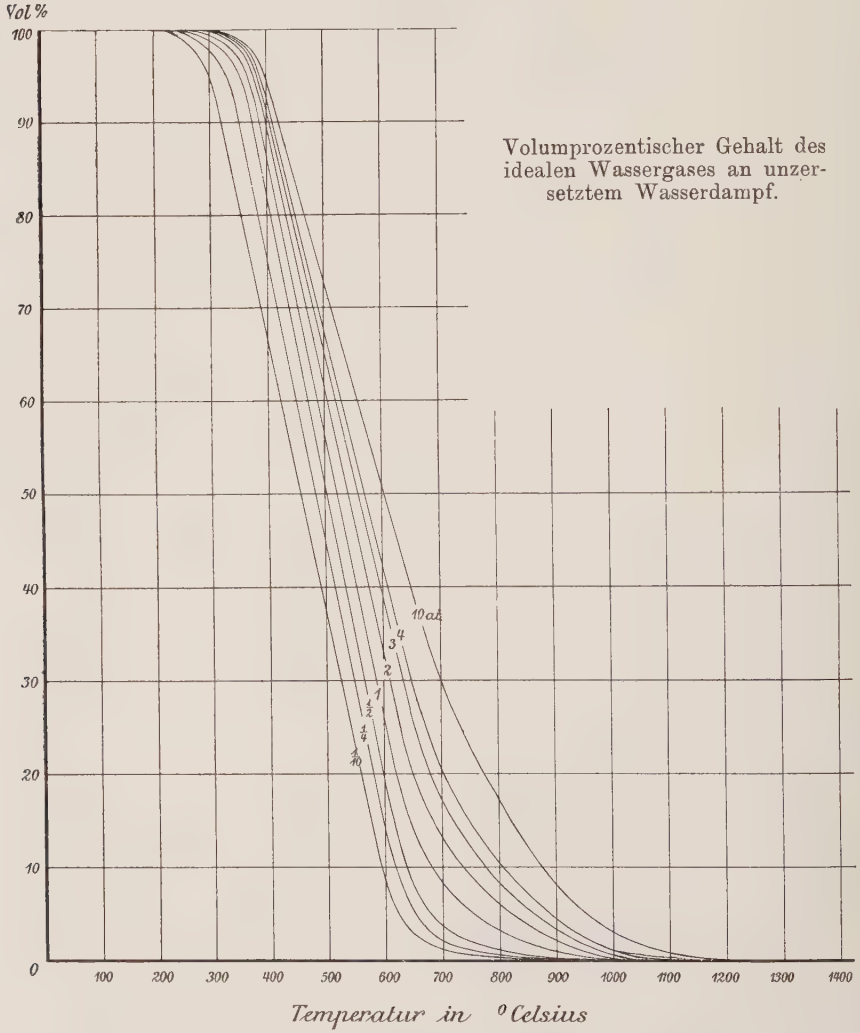
Ungünstig wirkt auf das Wassergas sein Gehalt an unzersetztem Wasserdampf und an Kohlensäure, weshalb wir auch hier den Einfluss von Druck und Temperatur betrachten wollen.

Der Gehalt des idealen Wassergases an unzersetztem Wasserdampf (Fig. 9) sinkt rapid mit der Vergasungstemperatur und steigt ziemlich langsam mit dem Drucke. Da hierdurch die Entzündbarkeit

[1]) Das Gas bei 0° C. und 760 mm Druck gedacht.

des Gases wesentlich beeinträchtigt wird, darf man (um den Gehalt an Wasserdampf nicht erheblich über 10 Volumprozent steigen zu lassen) je nach dem Drucke (1 bis 10 Atm.) die Vergasungstemperatur nicht unter etwa 700 bis 800° C. sinken lassen.

Fig. 9.



Volumprozentischer Gehalt des idealen Wassergases an unzersetztem Wasserdampf.

Der Kohlensäuregehalt (Fig. 10) wirkt hauptsächlich dadurch schädlich, dass er eine ungünstige Ausnützung des Kohlenstoffes bedingt. Ueberdies aber verschlechtert er die Gase als nicht brennbare Beimengung und erniedrigt, ebenso wie der Wasserdampfgehalt, in-

folge seiner hohen, mit der Temperatur rasch wachsenden spezifischen Wärme, die Verbrennungstemperatur des Gases. Da er jedoch schon zwischen 600 und 700° C. nur mehr einige Prozente beträgt, kommt er bei Beurteilung des Generatorganges wenig in Frage.

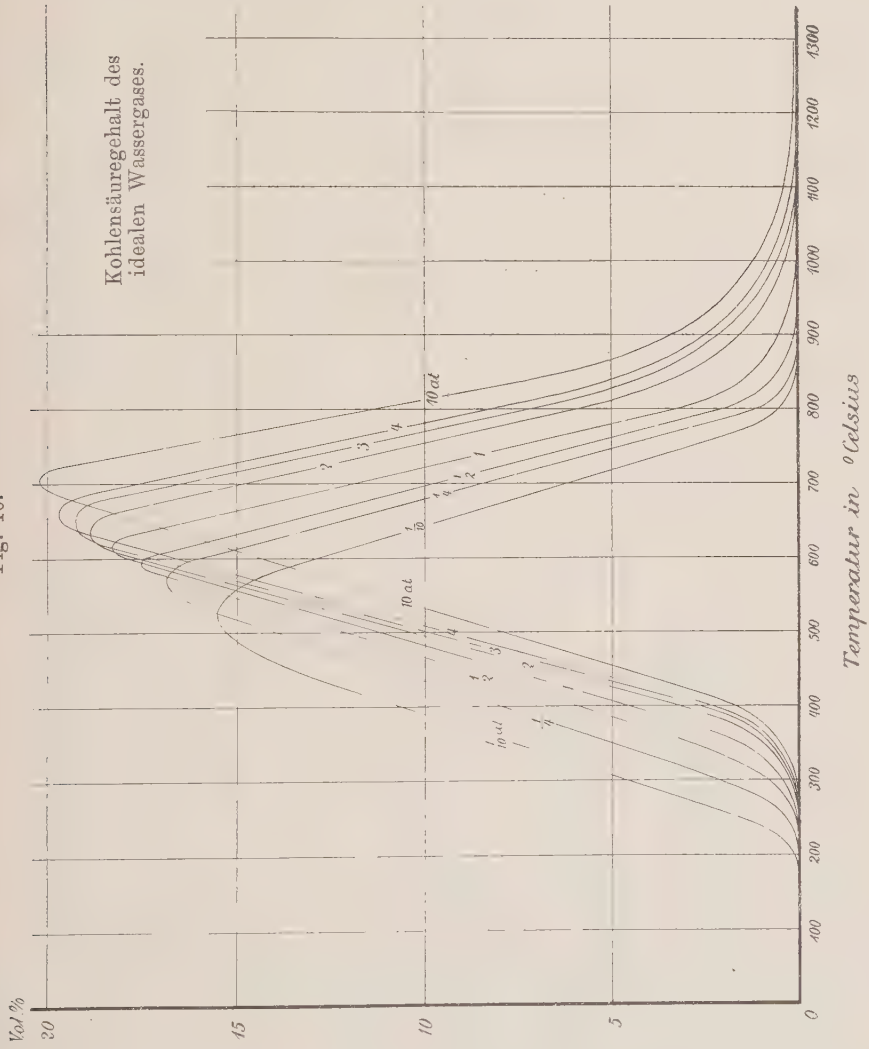


Fig. 10.

Hingegen ist es technisch wichtig, die Mengen an Kohlenstoff und Wasserdampf zu kennen, welche zur Bildung von 1 m³ Wassergas erforderlich sind.

Da der freie Wasserstoff denselben Raum einnimmt, wie der

Wasserdampf, aus dem er entstanden ist, berechnet sich die Dampfmenge einfach durch Addition des H_2- und H_2O-Gehaltes:

Zur Bildung von 1 m³ idealem Wassergas erforderliche Dampfmenge in m³.

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	0,8887	0,6050	0,5046	0,5000	0,5000	0,5000
0,25	0,9202	0,6507	0,5106	0,5000	0,5000	0,5000
0,5	0,9397	0,6820	0,5194	0,5000	0,5000	0,5000
0,75	0,9492	0,7065	0,5274	0,5000	0,5000	0,5000
1,0	0,9551	0,7211	0,5346	0,5000	0,5000	0,5000
1,5	0,9625	0,7419	0,5478	0,5033	0,5000	0,5000
2,0	0,9671	0,7560	0,5588	0,5033	0,5000	0,5000
2,5	0,9702	0,7668	0,5683	0,5055	0,5000	0,5000
3,0	0,9726	0,7755	0,5764	0,5092	0,5000	0,5000
4,0	0,9759	0,7890	0,5917	0,5094	0,5043	0,5000
5,0	0,9784	0,7990	0,6043	0,5115	0,5044	0,5000
10,0	0,9845	0,8280	0,6457	0,5217	0,5044	0,5000

1 m³ Wasserdampf liefert daher m³ ideales Wassergas:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	1,125	1,653	1,981	2,000	2,000	2,000
0,25	1,087	1,537	1,958	2,000	2,000	2,000
0,5	1,064	1,466	1,925	2,000	2,000	2,000
0,75	1,053	1,415	1,896	2,000	2,000	2,000
1,0	1,047	1,386	1,871	2,000	2,000	2,000
1,5	1,039	1,348	1,825	1,986	2,000	2,000
2,0	1,034	1,323	1,789	1,986	2,000	2,000
2,5	1,031	1,304	1,759	1,978	2,000	2,000
3,0	1,028	1,289	1,735	1,963	2,000	2,000
4,0	1,024	1,269	1,690	1,963	1,983	2,000
5,0	1,022	1,251	1,655	1,955	1,982	2,000
10,0	1,015	1,208	1,548	1,916	1,982	2,000

Diese Tabelle gewinnt für die Praxis einen besonderen Wert, weil sie die Möglichkeit gibt, den Gang des Generators auf einfachste Weise zu beurteilen. Einen hierzu geeigneten Apparat hat Strache konstruiert[1]), der aus einem Vergleichsmanometer besteht: In der Dampfleitung sowie in der Gasableitung ist je eine Drosselung angebracht, und die Räume vor und hinter derselben sind durch je ein Differentialmano-

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1901.

meter miteinander verbunden. Die Ausschläge des Manometers geben ein Mass für die Dampf- bezw. Gasgeschwindigkeit, und ihr Vergleich gibt das Verhältnis zwischen Gas- und Dampfvolum, bezw. die Menge des unzersetzten Dampfes.

Da ferner die Dampfspannung bekannt ist, lässt sich hieraus die der Gaszusammensetzung entsprechende Vergasungstemperatur ableiten, und es genügt dann die Bestimmung eines einzigen Gasbestandteiles (z. B. der Kohlensäure, wozu man sich des bekannten automatischen Apparates Ados oder eines gleichfalls von Strache konstruierten bequemen Schnellgasanalysenapparates bedienen kann), um die wirkliche Gaszusammensetzung mit jener des idealen Gases zu vergleichen.

Die Kohlenstoffmenge, welche in 1 m^3 Wassergas enthalten ist, berechnet sich in folgender Weise:

1000 Grammoleküle Wassergas nehmen bei 0° C. und normalem Drucke (vorausgesetzt, dass sich hierbei der Wasserdampf nicht kondensieren würde) einen Raum von 22,42 m^3 ein. Die volumprozentische Zusammensetzung gibt somit den Gehalt des Gases an den verschiedenen Bestandteilen unmittelbar in Kilogrammolekülen an. Da nun gleiche Volume CO_2 sowohl als CO gleiche Mengen (und zwar 22,42 m^3 1 kg-Atom) Kohlenstoff enthalten, entspricht der Gesamtgehalt des Gases an CO_2 und CO der in 22,42 m^3 enthaltenen Anzahl von Kilogrammatomen Kohlenstoff:

22,42 m^3 Wassergas enthalten Kilogrammatome Kohlenstoff:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	0,1112	0,3950	0,4954	0,5000	0,5000	0,5000
0,25	0,0798	0,3493	0,4894	0,5000	0,5000	0,5000
0,5	0,0603	0,3180	0,4806	0,5000	0,5000	0,5000
0,75	0,0508	0,2935	0,4726	0,5000	0,5000	0,5000
1,0	0,0449	0,2789	0,4654	0,5000	0,5000	0,5000
1,5	0,0375	0,2581	0,4522	0,4967	0,5000	0,5000
2,0	0,0329	0,2440	0,4412	0,4967	0,5000	0,5000
2,5	0,0298	0,2332	0,4317	0,4945	0,5000	0,5000
3,0	0,0274	0,2245	0,4236	0,4918	0,5000	0,5000
4,0	0,0241	0,2110	0,4083	0,4906	0,4957	0,5000
5,0	0,0216	0,2010	0,3957	0,4885	0,4956	0,5000
10,0	0,0155	0,1719	0,3543	0,4783	0,4956	0,5000

Durch Multiplikation mit 12 erhält man hieraus die Kilogramme Kohlenstoff:

22,42 m³ Wassergas enthalten Kilogramme Kohlenstoff:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	1,3344	4,7400	5,9448	6,0000	6,0000	6,0000
0,25	0,9576	4,1916	5,8728	6,0000	6,0000	6,0000
0,5	0,7236	3,8160	5,7672	6,0000	6,0000	6,0000
0,75	0,6096	3,5220	5,6712	6,0000	6,0000	6,0000
1,0	0,5388	3,3468	5,5848	6,0000	6,0000	6,0000
1,5	0,4500	3,0972	5,4264	5,9604	6,0000	6,0000
2,0	0,3948	2,9280	5,2944	5,9604	6,0000	6,0000
2,5	0,3576	2,7984	5,1804	5,9340	6,0000	6,0000
3,0	0,3288	2,6940	5,0832	5,9016	6,0000	6,0000
4,0	0,2892	2,5320	4,8996	5,8872	5,9484	6,0000
5,0	0,2592	2,4120	4,7484	5,8620	5,9472	6,0000
10,0	0,1860	0,0618	4,2516	5,7396	5,9472	6,0000

Hieraus berechnet sich weiter, indem man diese Zahlen durch 22,42 dividiert:

1 m³ Wassergas enthält Gramme Kohlenstoff:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	59,51	211,40	265,14	267,60	267,60	267,60
0,25	42,71	186,95	261,23	267,60	267,60	267,60
0,5	32,27	170,19	257,22	267,60	267,60	267,60
0,75	27,19	157,08	252,94	267,60	267,60	267,60
1,0	24,03	149,27	249,08	267,60	267,60	267,60
1,5	20,07	138,14	242,07	265,83	267,60	267,60
2,0	17,61	130,59	236,13	265,83	267,60	267,60
2,5	17,05	124,81	231,05	264,66	267,60	267,60
3,0	14,66	120,15	226,71	263,21	267,60	267,60
4,0	12,90	112,93	218,52	262,57	265,30	267,60
5,0	11,56	107,58	211,78	261,45	265,25	267,60
10,0	8,30	91,96	189,62	255,99	265,25	267,60

Dividiert man diese Zahlen noch durch die zur Bildung von 1 m³ Wassergas erforderliche Dampfmenge, so erhält man die von 1 m³ Dampf vergaste Kohlenstoffmenge in Grammen (Fig. 11):

1 m³ Wasserdampf vergast Gramme Kohlenstoff:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C.					
	400	600	800	1000	1200	1400
0,1	66,96	349,44	525,44	535,20	535,20	535,20
0,25	46,41	287,30	511,61	535,20	535,20	535,20
0,5	34,81	249,54	495,23	535,20	535,20	535,20
0,75	28,64	222,34	479,59	535,20	535,20	535,20
1,0	25,16	207,00	465,92	535,20	535,20	535,20
1,5	20,85	186,19	441,89	528,17	535,20	535,20
2,0	18,21	172,74	420,77	528,17	535,20	535,20
2,5	17,57	162,77	406,54	523,56	535,20	535,20
3,0	15,07	154,93	393,32	516,91	535,20	535,20
4,0	13,22	143,13	369,31	511,52	526,17	535,20
5,0	11,81	134,64	350,45	511,14	525,87	535,20
10,0	8,43	115,06	293,67	490,68	525,87	535,20

Die Güte des Wassergases steigt somit mit der Menge des pro Volumeinheit Wasserdampf vergasten Kohlenstoffes.

Es möge hier noch gezeigt werden, wie sich aus dem Verhältnisse zwischen dem Volum des erzeugten Wassergases und dem Volum des in den Generator eingeblasenen Dampfes die ideale Zusammensetzung des Wassergases berechnen lässt.

Setzen wir das Verhältnis $\frac{\text{Gasvolum}}{\text{Dampfvolum}} = a$, so werden pro Volumeinheit Wassergas $\frac{100}{a}$ Volumprozent Wasserdampf verbraucht; es wurden also $k = 100\left(1 - \frac{1}{a}\right) = 100 - \frac{100}{a}$ Volumprozente CO_2 und CO gebildet, und es enthalten daher 22,42 m³ Wassergas $1 - \frac{1}{a}$ Kilogrammatome Kohlenstoff.

Der Volumprozentgehalt des idealen Wassergases an brennbaren Gasen ist dann $b = 200\left(1 - \frac{1}{a}\right)$ und sein Brennwert pro 1 m³ demnach $= 6120\left(1 - \frac{1}{a}\right)$ Kalorien.

Der Gehalt des Gases an CO_2 und H_2O ist offenbar $= \frac{200}{a} - 100$ Volumprozent.

Eine Zerlegung der brennbaren, bezw. nicht brennbaren Gase in ihre Bestandteile (H_2 und CO, resp. CO_2 und H_2O) lässt sich, bloss auf das Volumverhältnis gestützt, nur in der Weise durchführen, dass man ausser dem Volumverhältnis zwischen erzeugtem Gas und ein-

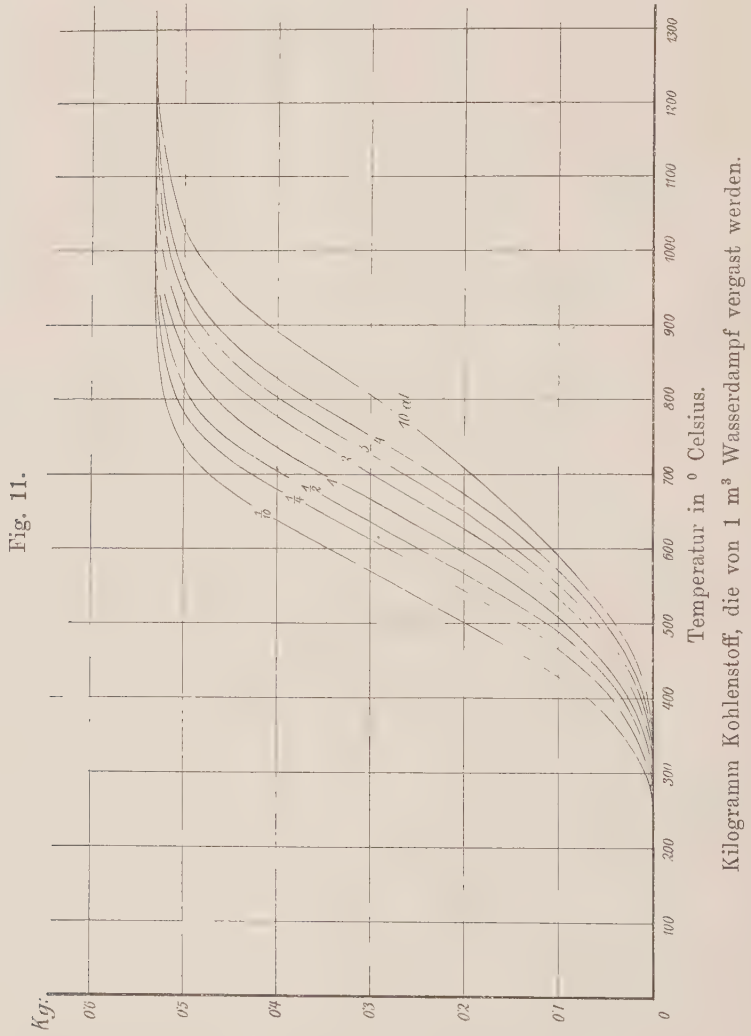


Fig. 11.

geblasenem Wasserdampf noch die Dampfspannung des letzteren ermittelt. Durch Interpolation ergibt sich dann aus den früher mitgeteilten Tabellen die ideale Gaszusammensetzung. Andererseits kann man aber auch auf gasanalytischem Wege irgend einen Gasbestandteil

(CO_2 oder H_2O) ermitteln, woraus sich dann die vollständige Zusammensetzung des Wassergases in einfacher Weise ergibt. — Wird der Kohlensäuregehalt des Gases nach den gewöhnlichen Methoden der Gasanalyse bestimmt, so ist zu bedenken, dass sich die so erhaltenen Zahlen auf trockenes Gas beziehen, während die oben berechneten für das Gasgemenge im Gleichgewichtszustande, d. i. mit seinem vollen Dampfgehalte gelten. Nennen wir den durch Gasanalyse gefundenen Kohlensäuregehalt des trockenen Gases c′, so ist der Gehalt des trockenen Gases an brennbaren Gasen $b' = 100 - c'$. Bezeichnen wir ferner den Gehalt des nassen Gases an Kohlensäure, brennbaren Gasen und Wasserdampf mit c, b und w, so haben wir:

$$c' : (100 - c') = c : b,$$

und somit

$$c = \frac{c' \cdot b}{100 - c'} \text{ und } w = 100 - (b + c) = 100 - b\left(1 + \frac{c'}{100 - c'}\right).$$

Ist ferner der Gehalt der nassen Gase an CO_2 und CO wie früher k, so ist der Kohlenoxydgehalt der nassen Gase $= k - c$, und daher sein Wasserstoffgehalt $= b - (k - c) = b + c - k$.

Als Beispiel wollen wir das bei 800° C. und 1 Atm. Dampfspannung erhaltene Wassergas wählen. Hier ist $a = 1{,}871$ und daher: Zur Gewinnung von 100 m³ Wassergas

erforderliche Dampfmenge $= \frac{100}{a} =$ 53,45 m³

Gehalt des Gases an Kohlenoxyd und Kohlensäure, $k = 100\left(1 - \frac{1}{a}\right)$ . . . . = 46,55 Volumprozent

Gehalt an brennbaren Gasen $b = 200\left(1 - \frac{1}{a}\right) =$ 93,10 „

Gehalt an Kohlensäure und unzersetztem Wasserdampf $= 100{,}00 - 93{,}10$ . . = 6,90 „

Heizwert von 1 m³ nassem Wassergas $= 93{,}10 \times 30{,}6$ . . . . . = 2848,8 Cal.

Beträgt ferner der Kohlensäuregehalt des trockenen Gases 3,60 Volumprozent, so ist der Kohlensäuregehalt des nassen Gases

$$c = \frac{c' \cdot b}{100 - c'} = 3{,}48 \text{ Volumprozent},$$

der Wassergehalt des nassen Gases

$$w = 100 - (b + c) = 3{,}42 \text{ Volumprozent}.$$

b) Trockenes Wassergas.

Wird der Wasserdampf des Gases — wie dies in der Praxis meist der Fall ist — kondensiert, so ändert sich natürlich seine Zusammensetzung und sein Brennwert entsprechend.

Die Berechnung seiner Zusammensetzung aus dem direkt bestimmten Kohlensäuregehalte ist hier sehr einfach. Ist nämlich der CO_2-Gehalt des trockenen Gases = c Volumprozent, so ist sein Gehalt an

$$\text{Kohlenoxyd} \quad . \quad . \quad . \quad = 50 - \frac{3}{2}\,c \text{ Volumprozent},$$

$$\text{Wasserstoff} \quad . \quad . \quad . \quad = 50 + \frac{1}{2}\,c \quad \text{„}$$

Als Beispiel wählen wir das bei 800° C. und 2,5 Atm. Dampfspannung gewonnene Gas. Ist der Kohlensäuregehalt zu 6,84 Volumprozent gefunden worden, so ist der Gehalt an

$$CO = 50 - 1{,}5 \times 6{,}84 = 39{,}74 \text{ Volumprozent},$$
$$H_2 = 50 + 0{,}5 \times 6{,}84 = 53{,}42 \quad \text{„}$$

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Daten über das trockene Wassergas.

1 m³ trockenes Gas	Spannung des eingeblasenen Wasserdampfes in Atm.											
	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0
	t = 400° C.											
CO (Vol.-Proz.)	0,72	0,50	0,30	0,26	0,20	0,18	0,18	0,15	0,14	0,12	0,11	-
CO_2 (Vol.-Proz.)	32,85	33,00	33,13	33,16	33,20	33,21	33,21	33,23	33,24	33,25	33,26	33,33
H_2 (Vol.-Proz.)	66,43	66,50	66,57	66,58	66,60	66,61	66,61	66,62	66,62	66,63	66,63	66,67
brennbare Gase	67,15	67,00	66,87	66,84	66,80	66,79	66,79	66,77	66,76	66,75	66,74	66,67
Heizwert[1] Cal.	2054	2050	2046	2045	2044	2044	2044	2043	2043	2042	2042	2040
	t = 600° C.											
CO (Vol.-Proz.)	29,00	21,95	18,14	15,11	13,62	11,74	10,55	9,72	9,09	8,00	7,52	5,90
CO_2 (Vol.-Proz.)	14,00	18,70	21,24	23,26	24,25	25,51	26,30	26,85	27,27	27,89	28,31	29,40
H_2 (Vol.-Proz.)	57,00	59,31	60,62	61,31	62,13	62,75	63,15	63,43	63,64	64,00	64,16	64,70
brennbare Gase	86,00	81,26	78,76	76,42	75,75	74,49	73,70	73,15	72,73	72,00	71,68	70,60
Heizwert[1] Cal.	2632	2487	2410	2338	2318	2279	2255	2238	2226	2203	2193	2160

[1]) pro 1 m³.

1 m³ trockenes Gas	Spannung des eingeblasenen Wasserdampfes in Atm.											
	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0
					t = 800 ° C.							
CO Vol.-Proz.	49,20	48,29	46,91	45,66	44,60	42,65	41,06	39,74	38,61	36,09	34,88	29,76
CO_2 Vol.-Proz.	0,53	1,14	2,06	2,89	3,60	4,90	5,96	6,84	7,59	8,94	10,08	13,49
H_2 Vol.-Proz.	50,27	50,57	51,03	51,45	51,80	52,45	52,98	53,42	53,80	54,97	55,04	56,75
brennbare Gase	99,47	98,86	97,94	97,11	96,40	95,10	94,04	93,16	92,41	91,06	89,92	86,51
Heizwert [1] Cal.	3044	3025	2997	2972	2950	2910	2906	2851	2828	2786	2752	2645
					t = 1000 ° C.							
CO Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,62	49,62	49,32	49,07	48,92	48,68	47,55
CO_2 Vol.-Proz.	—	—	—	—	—	0,25	0,25	0,45	0,62	0,72	0,88	1,63
H_2 Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,13	50,13	50,23	50,31	50,36	50,44	50,82
brennbare Gase	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,75	99,75	99,55	99,38	99,28	99,12	98,37
Heizwert [1] Cal.	3060	3060	3060	3060	3060	3052	3052	3046	3041	3038	3033	3010
					t = 1200 ° C.							
CO Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	49,62	49,62	49,62
CO_2 Vol.-Proz.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,25	0,25
H_2 Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,13	50,13	50,13
brennbare Gase	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,75	99,75	99,75
Heizwert [1] Cal.	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3052	3052	3052
					t = 1400 ° C.							
CO Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
CO_2 Vol.-Proz.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2 Vol.-Proz.	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
brennbare Gase	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Heizwert [1] Cal.	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060

Gegenüber den nassen Gasen, bei denen für einen und denselben Druck der Kohlensäuregehalt anfangs mit der Temperatur zu einem Maximum steigt, um später wieder abzunehmen, zeigen die trockenen Gase ein weit regelmässigeres Verhalten: mit steigender Temperatur sinkt bei konstantem Drucke ihr Kohlensäuregehalt, während sowohl Kohlenoxyd als Wasserstoff zunehmen. Bei konstanter Temperatur

[1]) pro 1 m³.

hingegen wächst mit dem Drucke der Kohlensäuregehalt, während jener an Wasserstoff und an Kohlenoxyd sich verringert.

Die folgende Tabelle enthält die technisch wichtigen Angaben über die aus 1 m^3 Wasserdampf gewinnbaren Mengen trockenen Gases:

Dampfspannung in Atm.	1 m^3 Wasserdampf liefert bei unten stehenden Temperaturen m^3 trockenes Wassergas					
	400 ° C.	600 ° C.	800 ° C.	1000 ° C.	1200 ° C.	1400 ° C.
0,1	0,373	1,518	1,972	2,000	2,000	2,000
0,25	0,259	1,304	1,939	2,000	2,000	2,000
0,5	0,192	1,184	1,889	2,000	2,000	2,000
0,75	0,160	1,082	1,845	2,000	2,000	2,000
1,0	0,141	1,021	1,807	2,000	2,000	2,000
1,5	0,117	0,934	1,736	1,978	2,000	2,000
2,0	0,102	0,876	1,679	1,978	2,000	2,000
2,5	0,092	0,831	1,630	1,965	2,000	2,000
3,0	0,084	0,796	1,589	1,943	2,000	2,000
4,0	0,074	0,743	1,516	1,940	1,971	2,000
5,0	0,066	0,702	1,457	1,927	1,969	2,000
10,0	0,047	0,588	1,268	1,863	1,969	2,000

Die günstigsten Bedingungen zur Erzeugung von trockenem Wassergas sind also dieselben, wie für die Darstellung von nassem Gas.

c) Wassergas bei nicht erreichtem Gleichgewicht.

Wir haben bisher den idealen Fall besprochen, dass im Wassergasgenerator thatsächlich der Gleichgewichtszustand erreicht worden sei. Wir wollen nun auch jenen in der Praxis nicht selten vorkommenden Fall ins Auge fassen, wo das Gleichgewicht nicht erzielt wurde.

Bläst man Wasserdampf durch eine Schicht glühender Kohlen, so wird offenbar an der Berührungsfläche zwischen Dampf und Kohle die Reaktion vollkommen verlaufen, d. i. Gleichgewicht eintreten. Beim Weiterstreichen des Gasstromes wird derselbe nun in zweierlei Weise eine Veränderung erleiden können. Einerseits wird teils durch Diffusion, teils durch mechanische Mischung eine Reaktion zwischen den inneren wasserdampfreicheren Schichten des Gasstromes und der Aussenschichte eintreten, andererseits wird aber auch das Gleichgewicht in der Aussenschicht dadurch eine Störung erleiden, dass dieselbe mit anderen Kohlenpartien in Berührung tritt. Strömt das Gas von kälteren zu heisseren Kohlenschichten (Gegenstrom), so wird anfangs in der Aussenschicht ein kohlensäurereicheres Gas entstehen, das

später, mit heisserer Kohle in Berührung kommend, im stande ist, neue Kohlenmengen zu oxydieren, und sich daher immer mehr an Kohlenoxyd anreichert. Strömt hingegen umgekehrt der Dampf von den heissesten zu immer kälteren Kohlenschichten (Parallelstrom), so wird sich anfangs in der Aussenschicht ein kohlenoxydreiches Gas bilden, und im Weiterstreichen wird sein Kohlenoxydgehalt ab-, sein Kohlensäuregehalt aber zunehmen müssen.

Wir wollen nun nochmals die Reaktion zwischen der äusseren Gasschicht und dem inneren Dampfstrome betrachten. Arbeiten wir nach dem Gegenstromprinzipe, so kann der Wasserdampf des Innenraumes auf die äussere Gasschicht nur in der Weise chemisch einwirken, dass CO zu CO_2 oxydiert und H_2 frei wird. Der Brennwert des Gases bleibt somit — vorausgesetzt, dass die Temperatur konstant bleibt oder sinkt (was ja möglich ist, weil die Aussenschicht des Gasstromes wärmer sein wird, als der eingeblasene Dampf) — ungeändert. Steigt aber die Durchschnittstemperatur des Gasstromes, was ja, da das Gas in immer heissere Partien des Generators strömt, wahrscheinlich ist, so nimmt diese Reaktion ab, und die thatsächlich eintretende Verbesserung des Gases ist dann nur auf die Oxydation glühender Kohle durch die Kohlensäure und den Wasserdampf der Aussenschicht sowie den nach aussen diffundierenden Wasserdampf zu erklären.

Arbeiten wir jedoch nach dem Parallelstromprinzipe, so wird die anfangs gebildete heisse Aussenschicht kräftig auf den Wasserdampf reagieren (die Diffusion wird übrigens auch ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der höheren Temperatur grösser sein) und es wird das Gas gleichfalls ohne nennenswerte Aenderung seines Brennwertes an Wasserstoff reicher, an Kohlenoxyd aber ärmer werden. Eine Verbesserung der Gasqualität tritt hier ebenso wie früher durch Einwirkung des nach aussen diffundierenden Wasserdampfes auf die glühenden Kohlen ein. Andererseits aber wirkt der Umstand auf die Gasqualität ungünstig, dass dasselbe mit immer kälteren Kohlen in Berührung kommt und daher immer mehr Kohlensäure gebildet wird.

Erstere Art des Gasens ist offenbar vorteilhafter, um so mehr als hierbei auch der Dampf- bezw. Gasstrom allmählich vorgewärmt wird.

Betrachten wir die durchschnittliche Zusammensetzung des Wassergases im Falle der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde, so finden wir in demselben unter allen Umständen zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff die Beziehung, dass das Wasserstoffgasvolum gleich ist der Summe von Kohlenoxydvolum und doppeltem Kohlensäurevolum. Daneben findet sich natürlich noch Wasserdampf.

Die Zusammensetzung des nassen Wassergases sowohl wie diejenige des trockenen wird also unter allen Umständen einem Gleichgewichte entsprechen, das aber bei gleicher Dampfspannung einer anderen (der „idealen") Vergasungstemperatur zukommt, die natürlich, ebenso wie beim Luftgas, niederer als die wirkliche Vergasungstemperatur liegen wird.

Leider fehlen genügend vollständige Versuchsdaten, um diese Verhältnisse weiter zu verfolgen, doch werden die Ergebnisse ganz ähnliche wie beim Generatorgase sein müssen.

Zum Schlusse kann ich es nicht unterlassen, Herrn Franz Hummelberger, der so freundlich war, mir bei Berechnung der Tabellen behilflich zu sein, für seine Mühewaltung bestens zu danken.